

München 1960

**Über die Umsetzung von
Diboran und Bormethyl mit Äthanolaminen**

Reinhold Kratzer



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Über die Umsetzung von Diboran und Bornethyl mit Äthanolaminen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Reinhold Kratzer

aus

Kaaden/Sudeten

1960



Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. h. c. E. Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 27. JULI 1960

Druck: Steinbauer u. Hagemann, München 2

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1958 bis März 1960 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Prof. Dr.Dr.h.c. E. Wiberg durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof.Dr.Dr.h.c. E. Wiberg,

möchte ich für seine grosszügige Unterstützung und hilfsbereite Förderung aufrichtig danken.

Inhaltsübersicht

	Seite
A. Einleitung	1
I. Aufgabenstellung	1
II. Übersicht über verwandte Verbindungen und Reaktionen	1
1. Borverbindungen und Alkohole	2
2. Borverbindungen und Amine	3
3. Borverbindungen und Aminoalkohole	4
a) Monooxyalkylamine	5
b) Dioxyalkylamine	6
c) Trioxyalkylamine	6
d) Hydroxylamine	6
B. <u>Beschreibung der Ergebnisse</u>	7
I. Die zu erwartenden Umsetzungen	7
II. Das Problem der koordinativen $N \rightarrow B$ -Bindung	8
1. In Borazenen und Borazolen	8
a) Nachweis durch chemische Umsetzungen	8
b) Nachweis durch physikalische Methoden	10
2. In Boroxazolidinen und Boroxazinen	10
a) Hinweis auf $N \rightarrow B$ -Bindung aus dem chemischen Verhalten	10
b) Hinweis auf $N \rightarrow B$ -Bindung aus IR-Spektren	12
III. Umsetzungen von Diboran mit β -Aminoäthanol	12
1. Die Umsetzungen	12
2. Deutung der Ergebnisse	17
IV. Umsetzungen von Diboran und Bormethyl mit β -Dimethylamino- äthanol	17
1. Umsetzung von Dimethylaminoäthanol mit Diboran	18
a) Die Verbindung $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$	18
i) Darstellung in ätherischer Lösung	18
ii) Darstellung ohne Lösungsmittel	18
iii) Chemisches Verhalten	18
aa) Hydrolyse	18
α) Mit Wasser	18
β) Mit Methanol	19

	Seite
γ) Mit 1n NaOH	19
δ) Mit 1n H_2SO_4	19
bb) Pyrolyse	20
α) Im Bombenrohr bei 200°	20
β) Bei 210° unter Pumpen	20
b) Die Verbindung $HOCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3$	20
i) Darstellung in ätherischer Lösung	20
ii) Darstellung in Petroläther-Lösung	21
iii) Darstellung durch Hydrolyse von $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$	21
iv) Chemisches Verhalten	22
aa) Hydrolyse	22
bb) Pyrolyse	23
α) Im Bombenrohr	23
β) In siedendem Toluol	24
c) Versuch einer Darstellung von $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$ aus $B(OCH_2CH_2NMe_2)_3$ und $(BH_3)_2$	24
i) Darstellung von $B(OCH_2CH_2NMe_2)_3$	24
ii) Umsetzung von $B(OCH_2CH_2NMe_2)_3$ mit $(BH_3)_2$ und BF_3	25
aa) Mit Diboran in Äther	25
bb) Mit Diboran im Bombenrohr	25
cc) Mit Borfluorid im Bombenrohr	26
d) Diskussion der Ergebnisse	26
i) Struktur des flüssigen und des gelösten Dimethylaminoäthanol	26
ii) Bildungsmechanismus der Verbindung $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$	29
iii) Pyrolysemechanismus der Verbindung $HOCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3$	29
2. Umsetzung von Dimethylaminoäthanol mit Bortrimethyl ..	31
a) Die Verbindung $HOCH_2CH_2NMe_2 \cdot BMe_3$	31
b) Die Verbindung $Me_2BOCH_2CH_2NMe_2$	32
c) Diskussion der Ergebnisse	32
V. Vergleichende Zusammenfassung aller Ergebnisse	33
1. Vergleich des chemischen Verhaltens der Aminoalkohole gegenüber Diboran und Bormethyl	33
2. Vergleich der IR-Spektren	35

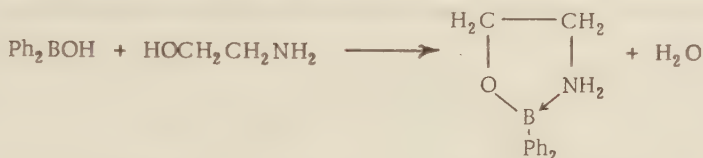
C.	Beschreibung der Versuche	36
I.	Arbeitsmethoden	37
II.	Analysenverfahren	38
III.	Ausgangssubstanzen	39
IV.	Die Versuche	40
1.	<u>Umsetzung von Aminoäthanol mit Diboran. Die Verbindungen</u> <u>$\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ und $(>\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{N}<)_x$</u>	40
	Versuche 1-7: Umsetzung von $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ mit $(\text{BH}_3)_2$ bei Zimmertemperatur	40
	Versuch 8: Umsetzung von $(>\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{N}<)_x$ mit HCl bei 180° .	49
2.	<u>Umsetzung von β-Dimethylamino-äthanol mit Diboran</u> <u>(Überschuss). Die Verbindung $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3)_3$</u>	49
	Versuch 9: Umsetzung von $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ mit $(\text{BH}_3)_2$ in Äther	49
	Versuch 10: Umsetzung von $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ mit $(\text{BH}_3)_2$ ohne Lösungsmittel	50
	Versuch 11: Hydrolyse von $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3)_3$ mit Wasser	51
	Versuch 12: Umsetzung von $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3)_3$ mit Methanol	51
	Versuch 13: Pyrolyse von $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3)_3$ bei 200° im geschlossenen Rohr	52
	Versuch 14: Pyrolyse von $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3)_3$ bei 210° an der Gassammelpumpe	52
3.	<u>Umsetzung von β-Dimethylamino-äthanol mit Diboran</u> <u>(Unterschuss). Die Verbindung $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3$</u>	54
	Versuch 15: Umsetzung von $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ mit $(\text{BH}_3)_2$ in Äther	54
	Versuch 16: Umsetzung von $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ mit $(\text{BH}_3)_2$ in Petroläther	55
	Versuch 17: Hydrolyse von $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3)_3$ mit Natronlauge	56
	Versuch 18: Pyrolyse von $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3$ im Bombenrohr bei 110°	57
	Versuch 19: Pyrolyse von $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3$ im Bombenrohr bei 96°	57

<u>Versuch 20:</u>	Pyrolyse von $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3$ im Bombenrohr bei 85°	58
<u>Versuch 21:</u>	Pyrolyse von $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3$ im Bombenrohr bei 110°	58
<u>Versuch 22:</u>	Pyrolyse von $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3$ in siedendem Toluol	61
4. Die Verbindung	$\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3$	61
<u>Versuch 23:</u>	Umsetzung von $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ mit $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$	61
<u>Versuch 24:</u>	Umsetzung von $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ mit $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NHMe}$	62
<u>Versuch 25:</u>	Umsetzung von $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3$ mit $(\text{BH}_3)_2$ in Äther	63
<u>Versuch 26:</u>	Umsetzung von $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3$ mit $(\text{BH}_3)_2$ im Bombenrohr	63
<u>Versuch 27:</u>	Umsetzung von $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3$ mit BF_3 im Bombenrohr	64
5. Die Verbindung	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BMe}_3$	64
<u>Versuch 28:</u>	Umsetzung von $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ mit BMe_3 bei Zimmertemperatur	64
<u>Versuch 29:</u>	Pyrolyse von $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BMe}_3$ im Bombenrohr bei 110°	65
<u>Versuch 30:</u>	Pyrolyse von $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BMe}_3$ im Bombenrohr bei 110°	66
<u>Versuch 31:</u>	Umsetzung von $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ mit BMe_3 im Bombenrohr bei 145°	66
D. Zusammenfassung		68
Literatur		69
IR-Spektren		71

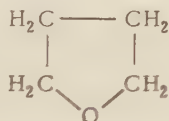
A. Einleitung

I. Aufgabenstellung

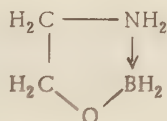
1955 konnten R. L. LETSINGER und I. SKOOG ¹⁴ durch Veresterung von Diphenylborsäure mit β -Aminoäthanol den gegen Hydrolyse ausserordentlich beständigen Diphenylborsäure- β -aminoäthylester darstellen, dem sie auf Grund seiner Eigenschaften die Struktur eines B-Diphenyl-boroxazolidins zuschrieben [†]):



In der vorliegenden Arbeit sollten die Reaktionen des β -Aminoäthanol und seiner N-Derivate mit Diboran, $(\text{BH}_3)_2$, untersucht und wenn möglich der unsubstituierte Boroxazolidin-Grundkörper dargestellt werden, der isoster zum Tetrahydrofuran wäre:



Tetrahydrofuran



Boroxazolidin

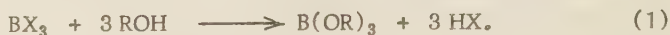
II. Übersicht über verwandte Verbindungen und Reaktionen

Um einen Überblick über die zu erwartenden Reaktionen zu erhalten, ist es notwendig, das Reaktionsvermögen von Borverbindungen einerseits gegenüber Alkoholen, andererseits gegenüber Aminen zu kennen, zumal bis jetzt noch keine Umsetzungen von Diboran mit difunktionellen, zwei verschiedene Substituenten enthaltenden organischen Verbindungen bekannt sind.

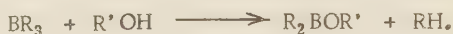
[†]) Benennung gemäss der Nomenklatur 5gliedriger Heterocyclen, vorgeschlagen vom "Advisory Committee on the Nomenclature of Organic Boron Compounds". Erster Vortrag darüber: K. L. Loening, 134th Meeting of the Am. Chem. Soc., Chicago, September 1958. Vgl. auch: Chem. Engng. News 34, 560 (1956).

1. Borverbindungen und Alkohole

Alkohole sind häufig verwendete Reaktionspartner von Borverbindungen des Typs BX_3 , wobei X = Wasserstoff, Kohlenwasserstoffrest, Halogen, Alkoxy oder Hydroxyl sein kann. Im allgemeinen verlaufen diese Reaktionen nach der Gleichung:



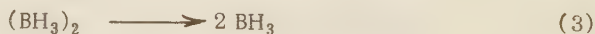
Nur selten können als Reaktionsprodukte Verbindungen isoliert werden, bei denen X nur teilweise gegen OR ersetzt ist. Dies ist besonders der Fall, wenn X = Kohlenwasserstoffrest ist:



Bei bestimmten Umsetzungen ist es jedoch auch bei Borhalogeniden und bei Diboran möglich, nur teilweise substituierte Produkte zu fassen. (Vgl. dazu jedoch ⁴¹.) Alkoxy und Hydroxyl werden dagegen vollkommen ausgetauscht, wie auch Wasserstoff am Bor von Alkoholen quantitativ substituiert wird:



Einer Reaktion nach Gl. (2) müsste ein Siebener-Stoss bzw., wenn man als Primärschritt die Dissoziation des Diborans in zwei Borin-Gruppen mit in Betracht zieht (Gl. 3), immer noch ein Vierer-Stoss vorhergehen (Gl. 4):

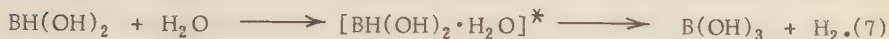
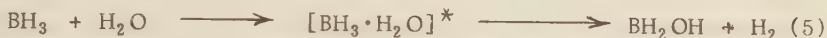


Reaktionen so hoher Ordnung verlaufen langsam, da die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens so vieler Partikel zur Reaktion sehr gering ist. Im Experiment dagegen wird eine quantitative Umsetzung in sehr kurzer Zeit auch schon bei tiefen Temperaturen erreicht.

E. WIBERG ¹ nahm daher für die Solvolyse von Diboran einen 10-Schritt-Mechanismus an, nach dem die mit dem Solvens primär gebildeten Addukte sich unter Wasserstoffabspaltung stabilisieren und wieder addierende, instabile Zwischenstufen der Form H_2BOH und $HB(OH)_2$ bilden sollten.

H. G. WEISS und I. SHAPIRO ² untersuchten die Reaktionsordnung der Hydrolyse von Diboran und fanden sie zu $\frac{3}{2}$, und zwar 1. Ordnung in Bezug auf Wasser und 0,5. Ordnung in Bezug auf Diboran. Der von ihnen vorgeschlagene Reaktionsmechanismus führt wie der von E. WIBERG ¹ angenommene über instabile Addukte

und Zwischenstufen und verläuft nach der Dissoziation des Diborans in Borin nach Gl. (3) über die folgenden Stufen:



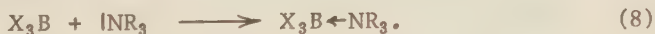
Die Zwischenstufen der Form H_2BOH und $\text{HB}(\text{OH})_2$ konnten bisher jedoch nicht isoliert werden. WEISS und SHAPIRO² fanden nur bei der Umsetzung von Diboran mit Eis bei -80° ein Umsetzungsverhältnis von Wasserstoff zu verbrauchtem Diboran von 4 : 1, was auf eine Verbindung $\text{HB}(\text{OH})_2$ hindeutet, und bei der Umsetzung von Diboran mit dem "gebundenen Wasser" in Silicagel bei -23° ein Umsetzungsverhältnis von entstandenem Wasserstoff zu verbrauchtem Diboran von ungefähr 2 : 1, was der Bildung einer Verbindung H_2BOH entspräche.

Dagegen sind Dialkoxyborine, $\text{HB}(\text{OR})_2$ ³, und Monoalkoxyborine, H_2BOR , bekannt, von letzteren allerdings nur das polymere, instabile Methyl-Derivat, H_2BOMe ⁵, und zwei Polyäther der Zusammensetzung $\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8\text{BH}_2$ und $\text{H}(\text{CHMeCH}_2\text{O})_6\text{BH}_2$ ⁶.

Die Mono- und Di-Alkyl-(oder Aryl-)Borsäuren, $\text{RB}(\text{OH})_2$ ³ und R_2BOH ⁴, sind bekannte, oxydations- und besonders hydrolysebeständige, jedoch stark zur Wasserabspaltung neigende Verbindungen.

2. Borverbindungen und Amine

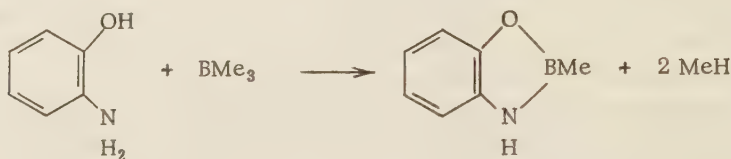
Zahlreicher und übersichtlicher sind die durchgeführten Umsetzungen von Aminen mit Borverbindungen, bei denen im ersten Reaktionsschritt meist die Additionsverbindungen der miteinander umgesetzten Lewis-Säuren und -Basen, die Borazane, erhalten wurden:



Die Stabilität dieser Amin-Addukte an Borverbindungen BX_3 nimmt bei vorgegebenem Substituenten am Stickstoff in der Reihenfolge $\text{X} = \text{OR}, \text{Ph}, \text{Et}, \text{Me}, \text{H}, \text{Hal}$ zu. Im Falle $\text{X} = \text{H}$ sind die Borazane verhältnismässig unempfindlich gegenüber Hydrolyse und vor allem bemerkenswert thermisch stabil. Dagegen sind entsprechend der angegebenen Reihenfolge die Aminaddukte an Borsäure-ester mit wenigen Ausnahmen (vgl. Literaturstellen^{37,42}) Verbindungen geringer Beständigkeit^{7,40}. Ausserdem sind in diesen Ester-Amin-Addukten die RO-B -Bindungen und bei primären oder sekundären Aminen als Komponenten auch die H-N -Bindungen gelockert.

3. Borverbindungen und Aminoalkohole

Zum Unterschied davon sind Reaktionen von $(\text{BH}_3)_2$, BR_3 und BX_3 mit Aminoalkoholen oder Aminophenolen nur sehr wenig bearbeitet worden. Abgesehen von einigen Umsetzungen von Aminoäthanol mit Borfluorid, bei denen entweder nicht näher beschriebene Produkte^{8,9} oder Addukte im Verhältnis BF_3 : Aminoalkohol = 3 : 2 erhalten wurden, die durch Erhitzen oder protonenhaltige Lösungsmittel in die Aminofluorborate, z.B. $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]^+\text{BF}_4^-$, übergingen¹⁰, und einer von D. ULMSCHNEIDER und J. GOUBEAU beschriebenen Umsetzung von o-Aminophenol mit Bortrimethyl¹¹:



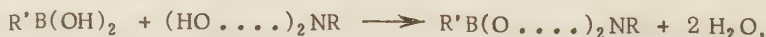
sind alle übrigen zwischen Aminoalkoholen und Borverbindungen beschriebenen Umsetzungen einfache Veresterungen oder Umesterungen:



Dabei stellen die Monooxyalkylamine $\text{HO} \dots \text{NR}_2$ die zur Veresterung verwendeten Aminoalkohole dar ($\dots$ = Kohlenwasserstoffrest):



Im Falle der Mono-alkyl- oder -arylbor-säuren wurden auch Dioxyalkylamine, $(\text{HO} \dots)_2\text{NR}$:



bei der Borsäure und deren Estern auch Trioxyalkylamine, $(\text{HO} \dots)_3\text{N}$ verwendet:



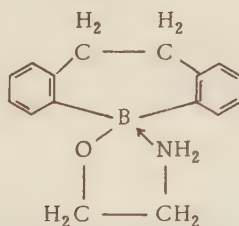
Die Strukturen dieser Ester und das damit im Zusammenhang stehende Problem der koordinativen Absättigung des Boratoms durch Bildung einer $\text{N} \rightarrow \text{B}$ -Bindung soll im theoretischen Teil besprochen werden.

Die bisher beschriebenen Aminoalkylester von Borsäuren sind:

a) Mit Monoxyalkylaminen die Verbindungen des Typs $R'R''BOR_3$:

R'	R''	R	Literatur
Phenyl	Phenyl	$-CH_2CH_2NH_2$	13, 14, 15
α -Naphthyl	α -Naphthyl	"	14, 15
Phenyl	α -Naphthyl	"	14, 16
p-Bromphenyl	p-Bromphenyl	"	13
Phenyl	Phenyl	$-CH_2CH_2NHMe$	12
"	"	$-CH_2CH_2NMe_2$	12
"	"	$-CH_2CH_2NHEt$	12
"	"	$-CHMeCH_2NH_2$	12
α -Naphthyl	α -Naphthyl	$-CH_2CMe_2NH_2$	14
Phenyl	α -Naphthyl	"	14
Phenyl	Phenyl	$-CH_2CH_2CH_2NH_2$	12

und 5- β -Aminoäthoxy-10,11-dihydrodibenzo [b, f] borepin ¹⁷:



Ebenfalls hierher gehört der Tris- β -aminoäthylester der Borsäure, $B(OCH_2CH_2NH_2)_3$ ^{20, 21}.

b) Mit Dioxyalkylaminen Verbindungen vom Typ $\text{RB}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NR}'$:

R	R'	Literatur
Phenyl	Me	12
Phenyl	Et	12
Phenyl	H	13, 18
p-Tolyl	H	18
p-Methoxyphenyl	H	13, 18
p-Bromphenyl	H	13, 18
m-Nitrophenyl	H	18
α -Naphtyl	H	13
Äthyl	H	19
Propyl	H	19
i-Propyl	H	19
Butyl	H	19
i-Butyl	H	19
tert. Butyl	H	19
Amyl	H	19
i-Amyl	H	19
Hexyl	H	19
Benzyl	H	19
1-Naphtylmethyl	H	19
2-Naphtylmethyl	H	19

c) Mit Trioxyalkylaminen

der Borsäureester des Triäthanolamins, $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}^{20,22,23}$, und der des Tri-iso-propanolamins, $\text{B}(\text{OCHMeCH}_2)_3\text{N}$ (Lit. ²⁴).

d) Mit Hydroxylaminen

Der Bedeutung der Umsetzungen wegen und der vollständigen Übersicht halber sind hier auch die Arbeiten von D.H.CAMPBELL, T.C.BISSOT u. R.W.PARRY ²⁵ und von M.MARTIN ²⁶ zu erwähnen, in denen Umsetzungen von Diboran mit Hydroxylaminen beschrieben werden. Wenn auch Hydroxylamin eine rein anorganische Verbindung ist und, wie die Versuche ergaben, anders als die Aminoalkohole reagiert, so kann es doch in diesem Zusammenhang als erstes Glied einer Reihe zugleich eine Hydroxyl- und eine Amin-Funktion im Molekül enthaltender Verbindungen, $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n\text{-NR}_2$, betrachtet werden ($n = 0$). Die bei diesen Arbeiten erhaltenen Ergebnisse sollen hier jedoch wegen des geringen Zusammenhangs mit der vorliegenden Arbeit nicht weiter besprochen werden.

B. Beschreibung der Ergebnisse

Bei den Umsetzungen von β -Aminoäthanol und seines N-Dimethylderivats mit Diboran waren die unter A. beschriebenen Reaktionen dieses Gases mit Alkoholen und mit Aminen zu erwarten. Für den Beweis der Struktur der Reaktionsprodukte waren Methoden zu suchen, die eine Unterscheidung zwischen offenkettiger Verbindung und Ring erlaubten.

I. Die zu erwartenden Umsetzungen

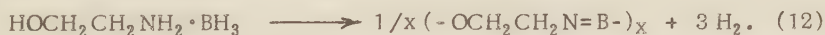
Für die Umsetzung von β -Aminoäthanol und seines N-Dimethylderivats mit Diboran ist nach dem unter A/II/1) und A/II/2) beschriebenen Verhalten von Diboran gegenüber Alkoholen und Aminen in erster Linie mit den beiden zu Gl. (1) und Gl. (8) analogen Reaktionen



und

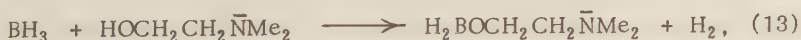


zu rechnen. Welche und ob überhaupt eine der beiden Reaktionen bevorzugt verläuft, kann von vornherein nicht gesagt werden, zumal keine Vergleichsmöglichkeit mit ähnlichen Umsetzungen vorhanden ist. Beim β -Aminoäthanol ist bei erhöhter Temperatur auch noch die Reaktion von Amin-Wasserstoff mit Hydridwasserstoff möglich, die zur Abspaltung des gesamten Hydridwasserstoffs führen kann (Gl. 12):

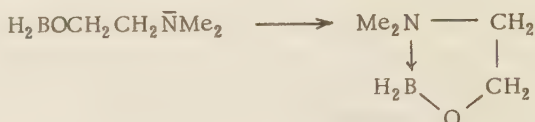


Bei Boralkylen ist die Addition am basischen Stickstoffatom in einer zu Gl. (11) analogen Reaktion unter milden Bedingungen wohl immer der Primärschritt, dem erst bei Anwendung wesentlich härterer Bedingungen eine Reaktion an der Hydroxylgruppe folgen wird. Dagegen verläuft die Reaktion zwischen Diboran und einem Alkohol mit genügend acidem Hydroxylwasserstoff schon unter den gleichen Bedingungen, unter denen mit Aminen Adduktbildung erfolgt.

Neben den Reaktionen nach Gl. (10), Gl. (11) und Gl. (12) ist auch die Annahme berechtigt, dass das für die Hydrolyse der Borin-Gruppe angenommene instabile Zwischenprodukt aus Gl. (5), von der Form H_2BOH , im Falle der Alkoholyse der Borin-Gruppe mit einem Aminoalkohol beständig und isolierbar sein könnte:



da durch das im gleichen Molekül enthaltene basische Stickstoffatom die Elektronenlücke des Boratoms - der Angriffspunkt der Solvolyse - aufgefüllt und die Koordinationszahl 4 am Bor erreicht werden könnte (Gl. 14), wodurch wie in Gl. (11) ein Borazan entstünde, dessen verhältnismässig grosse Beständigkeit einer Solvolyse gegenüber bekannt ist. Bei einer intramolekularen, wenn notwendig in grosser Verdünnung durchgeführten Reaktion müsste so der gesuchte Boroxazolidin-Ring entstehen:



II. Das Problem der koordinativen N→B-Bindung

Zum Nachweis des Boroxazolidin-Ringes ist es notwendig, das Bestehen der koordinativen N→B-Bindung zu beweisen, denn durch Analyse oder Molekulargewicht ist der Ring von seinem offenkettigen Analogon nicht zu unterscheiden. Im folgenden sollen daher die in anderen Fällen angewandten Methoden zum Nachweis der N→B-Bindung beschrieben werden.

1. In Borazenen und Borazolen

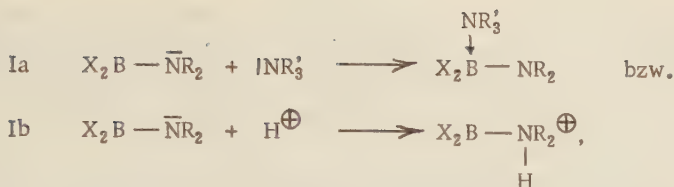
Der Nachweis der koordinativen, semipolaren N→B-Bindung in Borazenen und Borazolen ist theoretisch durch chemische Umsetzungen oder durch Anwendung physikalischer Methoden möglich.

a) Nachweis durch chemische Umsetzungen

Dieser Nachweis beruht auf der Überlegung, dass in einer Verbindung mit koordinativer N→B-Bindung das Stickstoffatom nicht mehr als Elektronendonator, und das Boratom nicht mehr als Elektronenacceptor gegenüber einwirkenden Lewis-Säuren bzw. -Basen fungieren darf, da die beiden, das Stickstoff- und das Boratom enthaltenden Molekülteile auf Grund ihrer Eigenschaften als Lewis-Base bzw. -Säure schon als solche unter Ausbildung der koordinativen N→B-Bindung reagiert haben müssen:

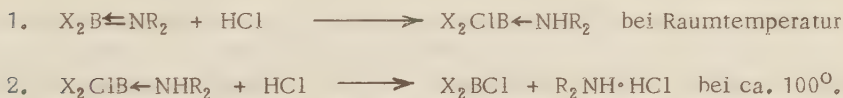


Während Form I noch mit Elektronen-donoren (Ia) und -acceptoren (Ib) reagieren könnte:



sollte Form II diese Möglichkeiten nicht mehr besitzen. Es ist allerdings eine Frage der Stärke des mit der $\text{N} \rightarrow \text{B}$ -Koordinationsverbindung zur Reaktion gebrachten Donors bzw. Acceptors, ob dieser nicht unter Umständen durch eine "Verdrängungsreaktion" die koordinative $\text{N} \rightarrow \text{B}$ -Bindung in Form II zu spalten vermag.

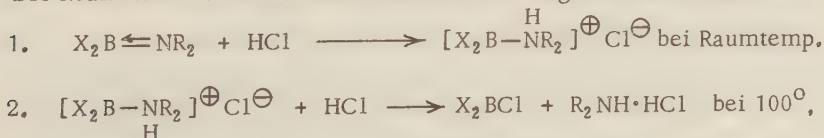
Von dieser Überlegung ausgehend haben WIBERG, HERTWIG u. BOLZ ²⁷ die Reaktionen von Borazenen und Borazolen mit Chlorwasserstoff eingehend untersucht und gefunden, dass sie in zwei Schritten verlaufen:



Demnach dürften einfache $\text{N} \rightarrow \text{B}$ -Koordinationsverbindungen, wie sie die Borazane vom Typ $\text{X}_3\text{B} \leftarrow \text{NR}_3$ darstellen, erst bei ungefähr 100° mit HCl reagieren, wenn nicht vorher, im Falle $\text{X} = \text{H}$, Reaktion des Hydridwasserstoffs mit dem Wasserstoff der HCl -Molekel eintritt.

Dem so formulierten Reaktionsmechanismus stehen allerdings thermochemische Untersuchungen von H. A. SKINNER u. N. B. SMITH ²⁸ entgegen, nach denen koordinative $\text{N} \rightarrow \text{B}$ -Bindungen um durchschnittlich 40-70 kcal je Mol und $\text{N} \rightarrow \text{B}$ -Bindung schwächer sind als kovalente $\text{N}-\text{B}$ -Bindungen. Demnach müssten erst die koordinativen und dann erst die kovalenten $\text{N}-\text{B}$ -Bindungen gespalten werden.

Die Reaktionen 1. und 2. wären demnach wie folgt zu formulieren:



was bedeutet, dass ein Borazan schon bei Zimmertemperatur, ein Borazen erst bei 100° durch HCl in die Bor- und die Stickstoff-haltige Komponente zerlegt wird.

Den Nachweis, dass die Bor-Atome im Borazol keine Acceptoreigenschaften mehr besitzen, erbrachten WIBERG u. BOLZ ²⁹ durch die Umsetzung mit Trimethylamin, das bei Zimmertemperatur nicht reagierte. Auch die Einwirkung von Methyljodid anstelle von Chlorwasserstoff auf Borazol führte nach denselben Autoren zu keiner Reaktion.

Chemisch einwandfrei bewiesen ist eine $N \rightarrow B$ -Koordinationsbindung also nur, wenn die die $N \rightarrow B$ -Bindung enthaltende Substanz weder mit Lewis-Säuren noch mit Lewis-Basen bei ca. 0° reagiert.

b) Nachweis durch physikalische Methoden

Besonders der Arbeitskreis von J. GOUBEAU ^{30, 31, 32} hat durch die Auswertung der Raman-Spektren von Borazenen und Borazolen Hinweise geschaffen, mit deren Hilfe $N \rightarrow B$ -Koordinationsbindungen mit einiger Sicherheit aus dem Raman-Spektrum erkannt werden können. Beim B-Trimethylborazan, Me_3BNH_3 ordnen sie die Bande bei 1105 cm^{-1} der $N \rightarrow B$ -Schwingung zu ³⁰.

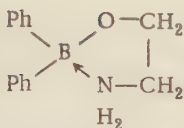
Seltener und bei weitem unsicherer sind Hinweise auf Frequenzen von $N \rightarrow B$ -Schwingungen in IR-Spektren. W. C. PRICE, R. D. B. FRASER, T. S. ROBINSON u. H. C. LONGUET-HIGGINS ³³ nahmen IR-Spektren von N-B-Verbindungen auf und halten es für wahrscheinlich, dass die im Spektrum des N,N-Dimethylborazens, Me_2NBH_2 , bei $1193,5\text{ cm}^{-1}$ gefundene Bande einer Valenzschwingung der B-N-Bindung zugehört. H. NÖTH u. H. BEYER ³⁴ fanden in den IR-Spektren der von ihnen untersuchten Borazane eine Bande bei 1382 bis 1238 cm^{-1} , die sie der $N \rightarrow B$ -Bindung zuordnen. B. RICE, R. J. GALIANO u. W. J. LEHMANN ³⁹ nahmen die Raman- und IR-Spektren des normalen und des deuterierten Trimethylaminborins auf und teilten die in beiden Spektren gefundenen, zwischen 1255 und 1248 cm^{-1} liegenden Banden der $N \rightarrow B$ -Valenzschwingung zu.

2. In Boroxazolidinen und Boroxazinen

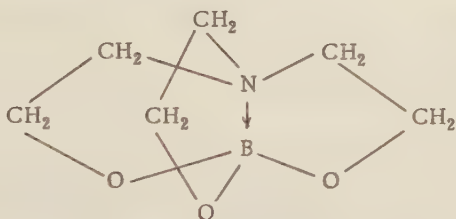
Alles über die koordinative $N \rightarrow B$ -Bindung unter B/II/1. Gesagte gilt sinngemäss auch hier.

a) Hinweis auf $N \rightarrow B$ -Bindung aus dem chemischen Verhalten

Auf Grund einer besonderen Hydrolysebeständigkeit der β -Aminoäthylester von Diaryl- ¹³ und Alkyl-aryl-borsäuren ³⁵ nehmen R. L. LETSINGER u. Mitarbeiter an, dass in diesen Estern koordinative $N \rightarrow B$ -Bindungen vorliegen. Durch die koordinative Absättigung des Boratoms wäre der Angriffspunkt der Hydrolyse der B-O-Bindung blockiert;



H. C. BROWN u. E. A. FLETCHER ²³ fanden bei der Messung der Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung von Methyljodid mit Triäthanolaminborat, $B(OCH_2CH_2)_3N$, dass Methyljodid mit diesem Ester 1700mal langsamer reagiert als mit Triäthanolamin, $(HOCH_2CH_2)_3N$, und führen dieses Verhalten darauf zurück, dass im Triäthanolaminborat das Stickstoffatom kein freies Elektronenpaar mehr besitzt, da dieses eine koordinative Bindung zum Boratom eingegangen ist unter Bildung einer von BROWN als "triptych" bezeichneten Struktur:



"triptych" -Boroxazolidin

Das hier gefundene Ergebnis ist allein jedoch kein eindeutiger Beweis für das Vorliegen einer $N \rightarrow B$ -Bindung im Triäthanolaminborat, da, wie weiter unten beschrieben wird, nach den eigenen Untersuchungen sogar im Tris- β -N-dimethylaminborat, $B(OCH_2CH_2NMe_2)_3$, die Basizität des Stickstoffs durch die Esterbildung so weit herabgesetzt ist, dass das freie Elektronenpaar für sonst glatt verlaufende Säure-Base-Reaktionen, das heisst in diesem Fall für die Addition der Borin-Gruppe, nicht mehr in demselben Ausmass zur Verfügung steht.

Bei der Untersuchung der Hydrolysegeschwindigkeit von Borsäureestern fanden H. STEINBERG u. D. L. HUNTER ²⁴, dass Triäthanolaminborat, $B(OCH_2CH_2)_3N$, 130mal langsamer hydrolysiert wird als die analoge offenkettige Verbindung, Triäthylborat, und dass Triisopropanolaminborat, $B(OCHMeCH_2)_3N$, um einen Faktor $5,35 \cdot 10^7$ langsamer mit Wasser reagiert als Triisopropylborat. Auch diese beiden Autoren führen dieses Verhalten auf die koordinative Absättigung des Boratoms in der "triptych"-Struktur zurück.

Durch die Untersuchung der Kinetik der Hydrolyse von "triptych"-Boroxazolidin (Triäthanolaminborat) in alkalischem, saurem und neutralem Medium zeigten H. K. ZIMMERMAN u. H. WEIDMANN ³⁸, dass zuerst die koordinative $N \rightarrow B$ -Bindung gespalten wird und erst anschliessend Hydrolyse der B-O-Bindung eintritt.

Ausserdem fanden sie, dass sich in einer neutralen Lösung der Komponenten Borsäure und Triäthanolamin das "tritych"-Boroxazolidin bis zu einem bestimmten Gleichgewicht bildet.

b) Hinweis auf N→B-Bindung aus IR-Spektren

H. WEIDMANN u. H. K. ZIMMERMAN ³⁶ nahmen die IR-Spektren von 13 Boroxazolidinen und Boroxazinen auf und ordneten die Banden im Gebiet um 1200 cm^{-1} unter Hinweis auf die Arbeit von PRICE, FRASER, ROBINSON u. LONGUET-HIGGINS ³³ der koordinativen N→B-Bindung zu. Auch halten sie es für möglich, dass die bei 920 cm^{-1} gefundenen Banden zur N→B-Bindung gehören, obwohl PRICE u. Mitarbeiter ³³ die bei 918 cm^{-1} im Borazol-Spektrum gefundene Bande einer N-B-Deformationsschwingung zuordnen.

O. C. MUSGRAVE u. T. O. PARK ¹⁸ fanden in den IR-Spektren der Diäthanolaminester von Arylborsäuren die N-H-Frequenz charakteristisch erniedrigt gegenüber dem nicht veresterten Aminoalkohol und schlossen daraus auf eine N→B-Bindung.

Eine um $250\text{ bis }180\text{ cm}^{-1}$ gegenüber dem freien sekundären Amin erniedrigte N-H-Frequenz fand auch S. O. LAWESSON ¹⁹ in den IR-Spektren der Diäthanolaminester von Alkylborsäuren, schloss daraus aber auf intermolekulare N-H-N-Brückenbindungen. Er fand nicht die für N→B-Koordinationsverbindungen charakteristische Frequenzerniedrigung der N-H-Schwingung, die von ihm zu $0\text{ bis }50\text{ cm}^{-1}$ gefunden worden war, und verneinte daher das Vorliegen einer "diptych"-Boroxazolidin-Struktur in diesen Estern.

III. Umsetzungen von Diboran mit β -Aminoäthanol

Zur Darstellung eines Mono- β -aminoäthoxy-borins, $\text{H}_2\text{B-OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ bzw. des zugehörigen Ringsystems, wurde die direkte Umsetzung von β -Aminoäthanol, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, mit Diboran, $(\text{BH}_3)_2$, versucht.

1. Die Umsetzungen

Um eine quantitative Verfolgung der Reaktion zwischen $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ und $(\text{BH}_3)_2$ zu ermöglichen, wurden die Umsetzungen in einer Hochvakuum-Apparatur nach den bekannten Methoden durchgeführt. Da ein geeignetes Lösungsmittel nicht gefunden werden konnte, wurden alle Reaktionen ohne ein solches ausgeführt. Nach sehr langen Reaktionszeiten und bei im Vergleich zur Umsetzung von $(\text{BH}_3)_2$ mit anderen Alkoholen relativ hohen Reaktionstemperaturen waren die in Tab. 1 zusammengefassten Umsetzungsverhältnisse festzustellen.

Tabelle 1

Versuch Nr.	Amin angew. mmol	BH ₃		H ₂ entw. mmol	Zeit Tage	N : B : H ₂			B : H ₂
		angew. mmol	verbr. mmol			verbr.	verbr.	entw.	
1	3.310	7.866	2.044	5.436	10	1	: 0,62	: 1,64	1 : 2,65
2	6.606	5.693	3.581	5.624	8	1	: 0,54	: 0,85	1 : 1,58
3	5.758	7.104	3.232	5.598	6	1	: 0,56	: 0,97	1 : 1,73
4 x)	11.67	12.18	6.34	-	8	1	: 0,54	: -	1 : -
5 +)	5.963	9.880	2.709	2.780	-	1	: 0,46	: 0,47	1 : 1,02
6 +)	2.981	8.360	1.438	2.004	-	1	: 0,48	: 0,69	1 : 1,44
7 o)	8.170	15.894	3.366	1.710	12	1	: 0,41	: 0,21	1 : 0,51

- x) Bei diesem Versuch ging der Wasserstoff-Wert durch den Bruch der Sprengelpumpe verloren.
- +) Aminoalkohol und Diboran befanden sich im Augenblick der Reaktion auf Zimmertemperatur. Bei allen anderen Versuchen reagierte das Amin allmählich beim Auftauen der zusammenkondensierten Ausgangsstoffe, hier sofort unter Erwärmung und Feuererscheinung.
- o) Diese Umsetzung wurde bei +10° zu Ende geführt, alle anderen bei Zimmertemperatur.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass bei +10°, knapp unterhalb des Schmelzpunktes des Aminoäthanol, der mit +10,5° bestimmt wurde, bei der Reaktion pro Mol Aminoalkohol am wenigsten BH₃ (0,41 Mol) verbraucht wird (Versuch 7). Es ist die einzige Umsetzung, bei der auf 1 Mol verbrauchtes Monoborin weniger als 1 Mol Wasserstoff (0,5 Mol) entstand. Diese Tatsache ist ein Hinweis auf die Bildung eines bei tieferen Temperaturen existenzfähigen Adduktes HOCH₂CH₂NH₂ · BH₃. Allerdings konnte dieses nicht gefasst werden, denn zusammen mit dem Verbrauch an Diboran trat auch Wasserstoff-Entwicklung ein und eine Trennung der beiden verschiedenen Reaktionsprodukte war nicht möglich. Bis -10° konnte in jedem Versuch, auch bei dreitägigem Stehen, alles Diboran innerhalb der Fehlergrenzen zurückgewonnen werden. Die bis -10° nicht zurückzugewinnenden Mengen waren in keinem Versuch grösser als 1,9 ml Diboran bei 178,1 ml eingesetztem Diboran (Versuch 7), was 1,07% des eingesetzten und 5,04% des in der Reaktion verbrauchten Diborans entspricht.

Weiterhin ist zu ersehen, dass sich bei längerer Reaktionszeit das N:B-Verhältnis dem Wert 1 : 1 besser angleicht, ohne jedoch gleich 1 : 1 zu werden. Auch nimmt mit längerer Reaktionszeit die pro Mol Aminoalkohol entwickelte Menge

Wasserstoff zu, im Versuch 1 mit der längsten Reaktionszeit bei Zimmertemperatur sogar über das Molverhältnis Aminoalkohol : Wasserstoff = 1 : 1 hinaus.

Es ist kein Punkt zu erkennen, bis zu dem 1 Mol Wasserstoff auf 1 Mol Monoborin oder Aminoalkohol abgespalten wird. Das 1 : 1 Molverhältnis von BH_3 und H_2 im Versuch 5 muss aus anderen Gründen als Reaktionszeit und Reaktionstemperatur entstehen, da im analog durchgeführten Versuch 6 der auf 1 Mol BH_3 entwickelte Wasserstoff wieder wie in allen anderen bei Zimmertemperatur durchgeführten Versuchen grösser als 1 Mol war.

Die Gründe für das scheinbar unvollständige und für das verschiedenartige Reagieren unter gleichen äusseren Bedingungen sind wahrscheinlich die Zähigkeit und damit die Verteilung des Aminoäthanol bei den eingehaltenen Reaktionsbedingungen und vor allem die hohe Viskosität des Reaktionsproduktes. Diese Eigenschaften der Ausgangs- und Endstoffe machten auch ein Rühren während der Umsetzung unmöglich.

Obwohl scheinbar in keinem Versuch mehr als 62% des eingesetzten Aminoalkohols im Molverhältnis 1 : 1 mit BH_3 reagierten, liess sich in keinem Fall nichtumgesetztes Äthanolamin zurückgewinnen. Auch im Versuch 2, bei dem mit einem Überschuss an Aminoalkohol gegenüber dem Molverhältnis 1 : 1 gearbeitet worden war (eingesetzt: 6.606 mmol Aminoalkohol und 5.693 mmol BH_3), war dies nicht möglich. Bei dem Versuch, nichtumgesetztes Aminoäthanol aus dem Reaktionsgefäss abzudestillieren, was bei Zimmertemperatur unter Pumpen durchgeführt wurde (Dampfdruck des Aminoäthanol bei $30^\circ \sim 1 \text{ mm}$), trat immer nur Wasserstoffentwicklung auf, ohne dass eine kondensierbare, flüchtige Substanz gefasst werden konnte.

Versuch 2 zeigte auch, dass der in den anderen Versuchen angewandte Diboranüberschuss ohne eine katalysierende Wirkung auf die Zersetzung eines unter Umständen primär gebildeten Addukts $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{BH}_3$ ist, wie sie bei der analogen Umsetzung des Hydroxylamins und seiner N-Methylderivate mit Diboran von D. H. CAMPBELL, T. C. BISSOT u. R. W. PARRY ²⁵ gefunden worden war.

Analysen der Reaktionsprodukte erübrigten sich, da alle Versuche in einer HV-Apparatur durchgeführt wurden, so dass ihre Zusammensetzung aus der Bilanz bekannt war. Bei der Analyse des Reaktionsproduktes von Versuch 7 wurde innerhalb der Fehlergrenzen das gleiche Molverhältnis von N : B gefunden, wie es sich aus dem Umsetzungsverhältnis ergeben hatte.

Die Tatsache, dass die Umsetzungen trotz Einhaltung annähernd gleicher Bedingungen nicht reproduzierbar waren, lässt sich, wie schon erwähnt, mit der ungleichmässigen Verteilung und der Viskosität des Aminoalkohols bei der Reaktion erklären. Die uneinheitlichen, nicht stöchiometrischen Umsetzungsverhältnisse deuten auf das Entstehen verschiedener Reaktionsprodukte nebeneinander hin.

Da kein Lösungsmittel gefunden werden konnte, das eine Trennung des bei der Reaktion entstandenen Gemisches ermöglicht hätte, wurde diese durch Destillation bei erhöhter Temperatur versucht. Dazu wurde das Reaktionsprodukt der Versuche 1 bis 4 in einem Sublimationsfinger im Wasserbad bei laufender Sprengelpumpe erhitzt. Bei allen 4 Versuchen setzte bei $+55^{\circ}$ eine Gasentwicklung ein, ohne dass eine kondensierbare Substanz destilliert wäre. Der dabei entstandene Wasserstoff (H_2 subl.) gab bei den Versuchen 1 bis 3 zusammen mit dem bei der Reaktion entstandenen (H_2 reakt.) eine Menge (H_2 ges.), die zu dem bei der Reaktion verbrauchten Monoborin im Molverhältnis 3 : 1 stand. Beim weiteren Erhitzen sublimierte zwischen 80 und 85° ein weisser Körper, der sich anfangs in sechseckigen Blättchen an den gekühlten Stellen des Sublimationsfingers niederschlug. Die dabei gefundenen Mengenverhältnisse zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2

Versuch Nr.	Amin angew. mmol	BH_3 verbr. mmol	H_2 reakt. mmol	H_2 subl. mmol	H_2 ges. mmol	Sublimat		$BH_3 : H_2$
						mg	N : B	
1	3.310	2.044	5.436	0.656	6.047	>102.6	3.04 : 1	1 : 2.97
2	6.606	3.581	5.624	5.112	10.736	273.2	-	1 : 2.99
3	5.758	3.232	5.598	3.999	9.597	202.6	-	1 : 2.97
4	11.67	6.34	-	6.582	-	-	2.96 : 1	- -

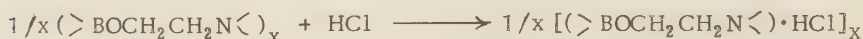
Die saure Zersetzung des Sublimats ergab im Versuch 3 keine Wasserstoffbildung, also die Abwesenheit von Hydridwasserstoff. Versuch 4 ergab, dass im Sublimat ein Atomverhältnis N : B = 2.96 : 1 vorlag. Beim Stehenlassen an der Luft zerfloss die feste Substanz und roch stark nach Amin. Die Analyse dieses hydrolysierten Produktes lieferte wieder ein Atomverhältnis N : B = 2.97 : 1, bei der Hydrolyse entwichen also keine B- oder N-haltigen flüchtigen Verbindungen. Das Sublimat des Versuchs 2 erweichte bei $72-74^{\circ}$ und war bei 92° klar geschmolzen. Die Analyse des Sublimats von Versuch 1 gab ein Atomverhältnis N : B = 3 : 1, wobei die Substanz 22.03 bzw. 21.90% N und 5.60 bzw. 5.64% B enthielt. Dieses Sublimat hatte einen scharfen Schmelzpunkt von 76° .

Durch die Analyse und den Schmelzpunkt war damit das Sublimat als Tris- β -aminoäthyl-borat, $B(OCH_2CH_2NH_2)_3$, identifiziert. Für diese Verbindung werden in der Literatur zwei Schmelzpunkte angegeben: 74° ²⁰ und $95-98^{\circ}$ ²¹. Der berechnete Gehalt an N und B ist 21.995% N und 5.663% B.

Den Sublimationsrückstand bildete ein farbloses, an der Luft zerfliessendes, dämpfig riechendes, klebriges Glas, das in Benzol und Äther unlöslich war.

Von Alkohol und Wasser wurde es zersetzt. Die Analyse des Rückstandes aus Versuch 1 ergab bei einer Einwaage von nur 61.1 mg ein Atomverhältnis von N : B = 1.06 : 1 und einen Gehalt an Stickstoff von 18.2%, an Bor von 13.2%. Da kein Hydridwasserstoff mehr enthalten war und es sich nach den geschilderten Eigenschaften um einen polymeren Körper handeln musste, wurde eine Zusammensetzung aus ($\text{>B-OCH}_2\text{CH}_2\text{N<}$)-Einheiten angenommen, für die sich ein Gehalt von 20.34% N und 15.71% B errechnet. Bei der geringen Einwaage, der Beschaffenheit und Hydrolyseempfindlichkeit der Substanz kann das Analysenergebnis als befriedigend angesehen werden.

Der Sublimationsrückstand von Versuch 3 wurde eine Woche lang im Sublimationsfinger zusammen mit einer gemessenen Menge Chlorwasserstoff auf 180° gehalten (Versuch 8). Nach Zurückmessen des unverbrauchten Chlorwasserstoffs hatten 72.59 mg der Substanz 1 mmol HCl addiert. Da das Gewicht einer Formeleinheit des Rückstandes 68.88 beträgt, ergibt sich ein Umsetzungsverhältnis von ($\text{>BOCH}_2\text{CH}_2\text{N<}$) : HCl = 1.05 : 1, entsprechend der Gleichung



Das HCl-Additionsprodukt war wie die Ausgangssubstanz unlöslich und nicht flüchtig, was wieder auf einen polymeren Körper schliessen lässt. Es wurde nicht weiter untersucht.

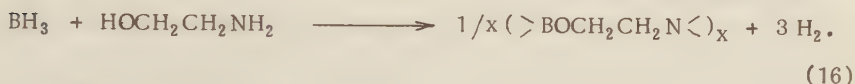
In Versuch 2 und Versuch 3 wurden die Mengen des sublimierten Tris- β -aminoäthyl-borats quantitativ bestimmt. Mit diesen Grössen lässt sich errechnen, wieviel Prozent des eingesetzten Aminoalkohols mit BH_3 unter Esterbildung ohne Angriff der Aminogruppe reagierten und wieviel Prozent im Rückstand verblieben. Die errechneten Zahlen gibt Tabelle 3 wieder.

Tabelle 3

Versuch Nr.	Amin einges. mmol	Sublimat			im Rückstand demnach mmol Aminoalk. enth.	Reaktion in %	
		mg	mmol Ester	Aminoalk. im Ester enthalten mmol		ohne Angriff der NH_2 -Gr.	unter Veränd. der NH_2 -Gr.
2	6.606	273.2	1.43	4.29	2.316	64.94	35.06
3	5.758	202.6	1.060	3.180	2.578	55.23	44.77

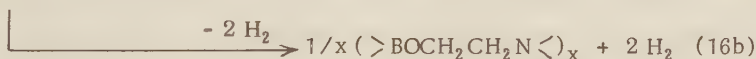
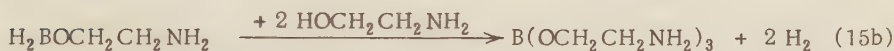
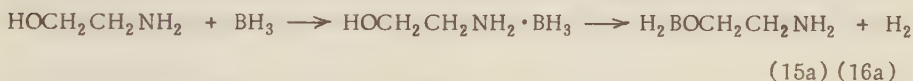
Aus dem N:B-Verhältnis von Tabelle 1 errechnen sich für die Versuche 2 und 3 $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ -Mengen von 1.51 bzw. 1.26 mmol, die mit den experimentell isolierten Mengen (1.43 bzw. 1.06 mmol) gut übereinstimmen.

Danach reagieren 55-56% des eingesetzten Aminoalkohols mit Diboran an der OH-Gruppe unter Esterbildung, 35-45% verbleiben im Rückstand. Nach der bei der Reaktion und Sublimation entwickelten Wasserstoffmenge und auf Grund der Analyse des Rückstandes reagieren diese 35-45% Aminoalkohol mit BH_3 sowohl an der OH-Gruppe wie an der Aminogruppe. Die beiden nebeneinander verlaufenden Reaktionen lassen sich durch die beiden folgenden Bruttogleichungen beschreiben:



2. Deutung der Ergebnisse

Die einfachste Deutung der Ergebnisse ist die, dass die gemäss (15a) (16a) gebildete Verbindung $\text{H}_2\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (vgl. B, IV, 2) teils gemäss (15b), teils gemäss (16b) weiterreagiert:



Letzten Endes laufen diese Reaktionen darauf hinaus, dass einmal (15) nur der Wasserstoff der OH-Gruppe, das andere Mal (16) auch der Wasserstoff der NH_2 -Gruppe des Aminoäthanol mit dem hydridischen Wasserstoff des BH_3 in Reaktion tritt. Daraus geht hervor, dass die Hydroxylgruppe und die Aminogruppe im Aminoäthanol $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ in Bezug auf die hydridwasserstoffhaltige Lewis-Säure BH_3 gleich stark sauer bzw. basisch sind und in einer Konkurrenzreaktion damit reagieren. Im Estermolekül $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ ist wegen der Veränderung der Elektronenkonfiguration die Aminogruppe nicht mehr in der Lage, gegenüber weiteren BH_3 -Gruppen als Donor zu wirken (vgl. hierzu IV/1/d/ii).

IV. Umsetzung von Diboran und Bormethyl mit β -Dimethylamino-äthanol

Um die beim β -Aminoäthanol gefundene Wasserstoffabspaltung an der Aminogruppe auszuschalten, wurde β -Dimethylamino-äthanol, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$, mit Diboran umgesetzt. In einem weiteren Versuch wurde anstelle von Diboran Bortrimethyl als Reaktionspartner verwendet. Um den Mechanismus der Umsetzungen von Dimethylamino-äthanol mit Diboran aufklären zu können, wurde weiterhin durch Umesterung aus Tri-n-propylborat der entsprechende Dimethylamino-äthylester der Borsäure als Vergleichssubstanz hergestellt und ebenfalls mit Diboran, ausserdem mit Borfluorid, umgesetzt.

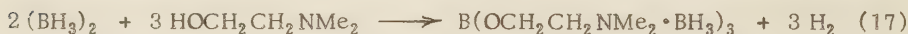
1. Umsetzung von Dimethylamino-äthanol mit Diboran

a) Die Verbindung $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$

Die Darstellung der Verbindung aus Diboran (Überschuss) und Dimethylamino-äthanol ist sowohl in ätherischer Lösung wie auch im geschlossenen Rohr ohne Lösungsmittel möglich.

i) Darstellung in ätherischer Lösung

Nach längerem Einleiten von Diboran in eine ätherische Lösung von Dimethylamino-äthanol bei 0° entsteht nach anfänglicher Nebelbildung über der Lösung in dieser ein farbloser, kristalliner Niederschlag, dessen Menge beim Fortsetzen des Einleitens innerhalb kurzer Zeit stark zunimmt, worauf von der Lösung kein Diboran mehr absorbiert wird (Versuch 9). Der Niederschlag hat nach Waschen mit trockenem Äther und Trocknen am HV einen scharfen Schmelzpunkt von 84-85°. Er besteht aus sehr leichten, stäbchenförmigen Kristallen, die sich wie Talkum anfühlen, geruchlos sind und sich bei mehrstündigem Stehen an der Luft nicht verändern. Nach Analyse und Molekulargewicht handelt es sich um die Verbindung $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$. Für die Bildung ergibt sich die Reaktionsgleichung:



Nach einer privaten Mitteilung wurde dieselbe Verbindung gleichzeitig und unabhängig von E. L. MUETTERTIES (DU PONT) erhalten. Sie ist löslich in Benzol, schwer löslich in Äther. Die Umsetzung verläuft bei einer Ausbeute von 90% an reiner Substanz praktisch quantitativ.

Das von der Substanz aufgenommene IR-Spektrum (Nr. 4) bestätigt die Struktur. Es soll im Zusammenhang mit den Spektren der anderen verwendeten oder erhaltenen Substanzen besprochen werden (vgl. V/2).

ii) Darstellung ohne Lösungsmittel

Dieselbe Verbindung bildete sich bei der Umsetzung von Dimethylamino-äthanol mit einem Überschuss an Diboran im geschlossenen Rohr ohne Lösungsmittel bei Zimmertemperatur (höchstens 28°). Beim Öffnen des Rohres nach 2- bzw. mehr als 6monatigem Stehen wurde ein Umsetzungsverhältnis von verbrauchtem Borin : eingesetztem Aminoalkohol : entstandenem Wasserstoff

$$BH_3 : HOCH_2CH_2NMe_2 : H_2 = 4.12 : 3 : 3.08$$

$$\text{bzw.} = 4.05 : 3 : 3.17$$

gefunden (Versuch 10). Die entstandene Substanz schmolz bei 79° im Bombenrohr. Nach Umkristallisieren aus Äther war der Schmelzpunkt 84°, der Misch-

schmelzpunkt mit $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3)_3$ $83-84^\circ$. Für die Umsetzung gilt Gl. (17).

iii) Chemisches Verhalten der Verbindung $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3)_3$

aa) Hydrolyse

α) mit Wasser

Löst man $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3)_3$ in Wasser, so reagiert die Lösung nicht alkalisch (Versuch 11). Nach Zusatz von Mannit konnten 3,38 bzw. 3,45% Bor gefunden werden, was einem Viertel des theoretischen Borgehaltes der aufgelösten Verbindung entspricht ($13,664 : 4 = 3,416\%$). Danach werden bei der Hydrolyse mit Wasser bei Zimmertemperatur nur die B-O-Bindungen gespalten, während die $\text{N} \rightarrow \text{B}$ -Koordinationsbindungen erhalten bleiben und die addierte BH_3 -Gruppe nicht hydrolysiert wird. Daraus kann geschlossen werden, dass in der wässrigen Lösung das BH_3 -Addukt des Dimethylamino-äthanol, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3$, vorliegt und unter diesen Bedingungen stabil ist. (Vgl. Gl. 19).

β) Mit Methanol

Es wäre möglich, dass die Verbindung $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3)_3$ mit Methanol in derselben Weise reagiert wie mit Wasser, wobei Borsäuremethylester entstehen (der abdestilliert und leicht identifiziert werden könnte) und das reine Borsäure $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3$ zurückbleiben müsste. Dieser Versuch (Versuch 12) schlug fehl. Das eingesetzte Methanol wurde unter den angewandten Bedingungen (Zimmertemperatur, Druck < 1 atm) quantitativ und unverändert zurückgewonnen. Es ergab sich nur ein Hinweis auf ein bei -30° beständiges 1:1-Addukt von Methanol an $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3)_3$.

γ) Mit 1n NaOH

Dieser Versuch soll wegen des Zusammenhangs unter IV/1/b/iii beschrieben werden.

δ) Mit 1n Schwefelsäure im Bombenrohr bei 110°

Unter diesen Bedingungen wird die Substanz in einer Stunde vollkommen hydrolysiert unter Bildung von Wasserstoff, Borsäure und des Sulfats des Dimethylamino-äthanol. Auf diese Weise wurde die Verbindung analysiert (Versuch 9).

bb) Pyrolyse

α) Im Bombenrohr bei 200°

Unter diesen Bedingungen verändert sich die Substanz während 5 Stunden nicht (Versuch 13).

β) Bei 210° unter dauerndem Abpumpen des entstehenden Gases

Beim Erhitzen von $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$ bei laufender Gassammelpumpe setzt nach dem Schmelzen der Substanz (86°) bei 90° eine langsame, geringe Gasentwicklung ein, die bei dem Versuch nach 1 Stunde zum Stillstand kam (Versuch 14). An diesem Punkt war das Molverhältnis Substanz : H = 1 : 0,27. Nach weiterem Erhitzen auf 210° für 3 Stunden war soviel weiterer Wasserstoff entstanden, dass er zusammen mit dem schon bei 95° entstandenen zur eingesetzten Substanz im Molverhältnis Substanz : H = 1 : 1,64 stand.

Währenddem war ein Gemisch zweier Substanzen in die vorgeschaltete, mit flüssiger Luft gekühlte Falle destilliert. Aus diesem konnte durch fraktionierte Kondensation eine Flüssigkeit vom Dampfdruck 3,3 mm bei +20,9° und vom Smp. +18,5 bis 19,5° isoliert werden. Sie hatte ein Atomverhältnis von

$$H : B : N = 2,98 : 0,99 : 1$$

und könnte nach dem %-Gehalt an Hydridwasserstoff, Bor und Stickstoff Äthyl-dimethyl-amin-borin, $CH_3CH_2NMe_2 \cdot BH_3$, sein. Mit dem Fön konnte aus der Schutzfalle anschliessend eine farblose, mit Feuchtigkeitsspuren unter Erhitzung hydrolysierende Substanz vom Smp. 63-65° sublimiert werden, die ein Atomverhältnis von $B : N = 1,09 : 1$ bei 9,86% B und 11,72% N besass. Neben diesen beiden Substanzen bildeten sich ein nicht bewegliches Öl in geringerer Menge und ein harter, poröser, weisser Rückstand, der eventuell nur aus B_2O_3 bestand, da er bis 350° nicht schmolz.

Eine Reinigung und genaue Identifizierung der vier entstandenen Substanzen wurde nicht versucht, da sie mit der Zielsetzung der vorliegenden Arbeit in zu geringem Zusammenhang standen.

b) Die Verbindung $HOCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3$

Die Substanz ist aus Dimethylamino-äthanol und Diboran (Unterschuss) in Äther oder Petroläther oder durch Hydrolyse von $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$ mit 1n NaOH darzustellen.

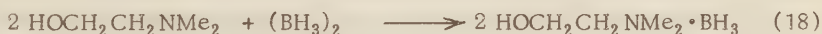
i) Darstellung in ätherischer Lösung

Leitet man in eine ätherische Lösung von Dimethylamino-äthanol bei 0° nur so lange Diboran ein, bis eine beginnende Wasserstoffentwicklung zu beobachten

ist und sich farblose Kristalle abzuscheiden beginnen, so kann nach dem Filtrieren und Abdestillieren des Äthers unter vermindertem Druck ein leicht gelb gefärbtes Öl erhalten (Versuch 15). Beim langsamen Destillieren desselben aus einem Bad von 70-78° geht eine wasserklare, leicht ölige, geruchlose, die Glaswand nicht benetzende Flüssigkeit vom Sdp. 64°/2.5 mm und Smp. +14.6-14.8° über, wobei gleichzeitig Wasserstoff entsteht. Der Brechungsindex der Flüssigkeit ist $n_D^{16} = 1.4554$, der Dampfdruck bei Zimmertemperatur unmessbar klein. Nach Analyse und Molekulargewicht ist die Flüssigkeit Dimethyl-äthoxyl-aminborin, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3$. Das IR-Spektrum (Nr. 3) bestätigt die Struktur.

Der Destillationsrückstand ist nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3)_3$. Während der Destillation kondensiert sich noch anhaltender Äther und überschüssiges bzw. bei der Destillation gebildetes (vgl. IV/1/b/iii und IV/1/b/iv/bb) Dimethylamino-äthanol in einer vorgeschalteten, mit flüssiger Luft gekühlten Falle.

Die Reinausbeute ist mit 5%, bezogen auf den eingesetzten Aminoalkohol, sehr gering. Diese Tatsache ist erstens darauf zurückzuführen, dass mit einem Diboran-Unterschuss gearbeitet wurde, zweitens auf die thermische Zersetzung des Borazans bei der Destillation (vgl. IV/1/b/iii). Die Bildung erfolgt nach der Gleichung



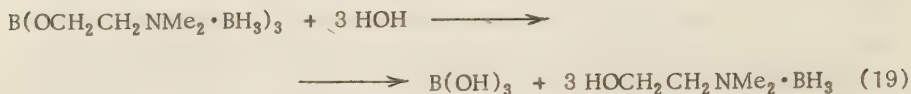
ii) Darstellung in Petroläther-Lösung

Beim Einleiten von Diboran in eine Lösung von Dimethylamino-äthanol in Petroläther bei Zimmertemperatur beginnt die Lösung nach einiger Zeit sich zu trüben und trennt sich beim Abstellen der Rührung in zwei Schichten. Befreit man die untere Schicht am HV bei Zimmertemperatur vom Lösungsmittel und vom nicht umgesetzten Aminoalkohol, so kann am HV aus dem zurückbleibenden Öl bei einer Badtemperatur von 65° eine relativ grosse Menge des unter IV/1/b/i) beschriebenen Borazans erhalten werden. Wegen der niedrigeren Destillationstemperatur wird die Wasserstoffabspaltung etwas vermindert, so dass der Siedepunkt der Flüssigkeit 58°/1.5 mm ist (Versuch 16).

iii) Darstellung durch Hydrolyse von $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3)_3$ mit 1n NaOH

Löst man $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3)_3$ in einem grossen Überschuss 1n NaOH, schüttelt nach einiger Zeit mit Äther aus und entfernt den Äther bei 0° nach dem Trocknen der Lösung, so bleibt ein farbloses Öl zurück, das aus einem Bad von 94° unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung mit einem Sdp. 64°/2.5 mm destilliert. Durch Analyse und IR-Spektrum wurde die Flüssigkeit als $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3$ identifiziert. Reine Ausbeute 10%, bezogen auf

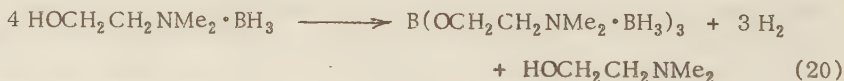
$B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$ (Versuch 17). Als Reaktionsgleichung folgt:



Der Destillationsrückstand erwies sich durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als Ausgangssubstanz. Die früher festgestellte, mit Wasser sofort eintretende Hydrolyse der B-O-Bindungen im $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$ (vgl. Versuch 11) und die schlechte Löslichkeit der Substanz in Äther sprechen allerdings dagegen, dass der Destillationsrückstand unverändertes Ausgangsmaterial ist, und lassen auf eine sekundäre Rückbildung von $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)$ schliessen (vgl. hierzu IV/1/b/iv/bb).

Daneben kondensierte sich in einer vorgeschalteten, mit flüssiger Luft gekühlten Falle eine Flüssigkeit vom Dampfdruck 2.2 mm bei 0° und 6.4 mm bei +19.1°, die unter Normaldruck destilliert einen Sdp. von 133.5°/709 mm hatte. Durch den Siedepunkt und die Analyse wurde die Substanz als Dimethylamino-äthanol, $HOCH_2CH_2NMe_2$, identifiziert. Das IR-Spektrum der Flüssigkeit war identisch mit dem Spektrum Nr. 1 (Dimethylamino-äthanol). R.T. SANDERSON⁴³ gibt für die Verbindung einen Dampfdruck von 10 mm bei +20° an.

Da in der alkalischen wässrigen Lösung wie beschrieben kein $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$ mehr vorliegen konnte, ist seine Bildung zusammen mit dem Auftreten von Dimethylamino-äthanol und der Wasserstoffentwicklung bei der Destillation des Borazans am besten durch die folgende Bruttogleichung zu beschreiben



Diese ist in Übereinstimmung mit den bei der Pyrolyse von $HOCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3$ im Bombenrohr gefundenen Verhältnissen. Während dort der entstehende Aminoalkohol wieder in die Reaktion eingreift, wird er hier laufend durch Destillation entfernt, so dass die Bildung von $B(OCH_2CH_2NMe_2)_3$ unterbleibt. (Vgl. IV/1/b/iv/bb und IV/1/d/iii).

iv) Chemisches Verhalten der Verbindung $HOCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3$

aa) Hydrolyse

Wie die Darstellung des Borazans $HOCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3$ durch Hydrolyse von $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$ zeigt (vgl. IV/1/b/iii), ist die Substanz gegenüber

Hydrolyse bemerkenswert stabil, was jedoch nicht allzu überraschend ist, da die Hydrolysebeständigkeit von Borazanen bekannt ist.

Durch 1n Schwefelsäure jedoch tritt bei 110° vollkommene Hydrolyse unter Bildung von Wasserstoff, Borsäure und des Sulfats des Dimethylamino-äthanol ein. Auf diesem Weg wurde die Verbindung analysiert (Versuch 15).

bb) Pyrolyse

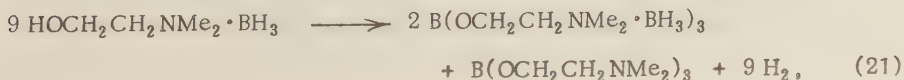
α) Im Bombenrohr bei 110°

Beim Erhitzen von $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3$ im Bombenrohr auf 110° für 2 Stunden entwickelte sich so viel Wasserstoff, dass er zu dem eingesetzten Borazan im Molverhältnis 1 : 1 stand. Der Rückstand im Bombenrohr schmolz zwischen 35 und 37° . Nach Umkristallisieren aus Benzol konnten farblose Nadeln erhalten werden, die durch Schmelzpunkt (84°) und Mischschmelzpunkt 83 - 84° als $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3)_3$ identifiziert wurden (Versuch 18).

Bei der Pyrolyse einer anderen Probe bei 96° wurde nach 5 Stunden ein Molverhältnis Borazan : Wasserstoff = $1.07 : \underline{1}$ gefunden. Die Substanz im Bombenrohr schmolz scharf bei 37° und stellte wahrscheinlich (vgl. B, IV, d, iii) den gemischten Ester $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3)_2$ dar. In Äther war sie leicht löslich. Beim Einengen der Lösung fielen Kristalle aus, die nach dem Trocknen am HV durch Smp. (82 - 83°) und Misch-Smp. (82°) sich als $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3)_3$ erwiesen. Nach dem Abdestillieren des Äthers von der Lösung am HV blieb eine geringe Menge eines Öls zurück, das auf Grund der Analyse $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3$ war (Versuch 19).

Ein weiterer Versuch ergab nach dem Erhitzen des Borazans auf 85° für 4 Stunden ein Molverhältnis Borazan : Wasserstoff = $1.07 : \underline{1}$. Der Rückstand schmolz bei 35° , ging aber bei der Aufarbeitung verloren (Versuch 20).

Um eine quantitative Verfolgung der Pyrolyse von β -Oxyäthyl-dimethylamin-borin zu erlauben, wurde eine grössere Menge des Borazans 8 Stunden lang bei 110° pyrolysiert. Das Verhältnis Borazan : Wasserstoff war $1.01 : \underline{1}$. Der Rückstand im Bombenrohr schmolz wieder zwischen 34 und 36° . Um wenigstens eine der beiden hieraus isolierbaren Substanzen quantitativ zu erfassen, wurde der bei der Destillation übergehende Borsäure-dimethylamino-äthylester quantitativ in ein Gefäß übergeführt und gewogen. Auf 9 Mol Borazan waren 1.04 Mol $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3$ entstanden und wurden durch eine Analyse identifiziert. Durch die quantitative Erfassung der einen Komponente ergibt sich für die Pyrolyse von $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3$ im Bombenrohr die Gleichung



wonach $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$ und $B(OCH_2CH_2NMe_2)_3$ im Molverhältnis 2 : 1 entstehen. Der bei der Destillation hinterbleibende Rückstand erwies sich durch Analyse, Smp. (82-83°) und Misch-Smp. (84-85°) als $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$. Das davon aufgenommene IR-Spektrum war identisch mit dem Spektrum (Nr. 4) der oben beschriebenen Substanz (Versuch 21).

β) In siedendem Toluol

Um nach dem RUGGLI-ZIEGLERschen Verdünnungsprinzip eine intramolekulare vor der intermolekularen Wasserstoffabspaltung zu begünstigen, wurde das Borazan in 9 Stunden in siedendem Toluol pyrolysiert. Beim Abdestillieren von drei Viertel des Toluols unter vermindertem Druck fielen aus der gekühlten Lösung farblose Kristalle aus. Nach Umkristallisieren aus Benzol und Waschen mit Äther war der Smp. 83-84°, der Misch-Smp. mit $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$ 84°.

Aus der Lösung konnte am Wasserstrahlvakuum eine klare, sich schnell gelb färbende Flüssigkeit gewonnen werden, die bei der Wiederholung der Destillation bei 152-153°/16 mm übergang. Nach der Analyse handelte es sich um $B(OCH_2CH_2NMe_2)_3$ (Versuch 22).

c) Versuch einer Darstellung von $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$ aus $(BH_3)_2$ und $B(OCH_2CH_2NMe_2)_3$

Zur Aufklärung des Bildungsmechanismus' der Verbindung $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$ war es notwendig zu wissen, wie die Reaktion zwischen $(BH_3)_2$ und $B(OCH_2CH_2NMe_2)_3$ verläuft. Dazu wurde der noch nicht beschriebene Borsäure-ester des β-Dimethylamino-äthanol und auch der des β-Monomethylamino-äthanol analog einer Vorschrift von L.H. THOMAS²¹ hergestellt. Eine Reaktion mit Diboran in ätherischer Lösung trat nicht ein; die Reaktion mit Diboran im Bombenrohr ohne Lösungsmittel verlief unübersichtlich. Eine analoge Reaktion mit BF_3 dagegen ergab einfache Umsetzungsverhältnisse.

i) Darstellung von $B(OCH_2CH_2NMe_2)_3$ und $B(OCH_2CH_2NHMe)_3$

Analog der Darstellung von $B(OCH_2CH_2NH_2)_3$ nach L.H. THOMAS²¹ wurden berechnete Mengen Tri-n-propylborat und Dimethylamino-äthanol unter Kühlung gemischt und die Mischung nach 3stündigem Erhitzen destilliert. Nach dem durch Umesterung entstandenen Propylalkohol und überschüssigem Aminoalkohol ging eine Fraktion über, die bei der Wiederholung der Destillation einen Sdp. 151.2-151.7° bei 12 mm Druck hatte. Nach Analyse und Molekulargewicht bestand sie aus $B(OCH_2CH_2NMe_2)_3$. Der Brechungsindex der Flüssigkeit war $n_D^{18} = 1.4394$, ihr Smp. -43° (Versuch 23).

Bei der gleichen Behandlung eines Gemisches von Tri-n-propylborat und β -Monomethylamino-äthanol wurde bei der Destillation eine konstant siedende Fraktion vom Sdp. $109^{\circ}/11$ mm erhalten mit einem Brechungsindex $n_D^{21} = 1.4680$. Die Analyse und das Molekulargewicht stimmten mit den theoretischen Werten der Verbindung $B(OCH_2CH_2NMe)_3$ überein (Versuch 24). Für die beiden Umsetzungen gelten die Gleichungen



Das vom β -Dimethylamino-äthylborat aufgenommene IR-Spektrum (Nr. 5) soll zusammen und vergleichend mit den anderen Spektren besprochen werden (vgl. B/V/2).

ii) Umsetzung von $B(OCH_2CH_2NMe_2)_3$ mit $(BH_3)_2$ und BF_3

Um den Mechanismus der Bildung von $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$ aufklären zu können, wurde $B(OCH_2CH_2NMe_2)_3$ mit Diboran unter den gleichen Bedingungen umgesetzt, wie sie zur Darstellung von $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$ (IV/1/a/i) angewandt wurden. Daneben wurden die Reaktionen derselben Verbindung mit Diboran und Bortrifluorid im geschlossenen Rohr ohne Lösungsmittel untersucht.

aa) Umsetzung von $B(OCH_2CH_2NMe_2)_3$ mit $(BH_3)_2$ in Äther bei 0°

Beim Durchleiten eines kräftigen Diboran-Stromes durch eine Lösung von $B(OCH_2CH_2NMe_2)_3$ in Äther bei 0° konnte während 3 Stunden keine Veränderung in dieser festgestellt werden. Auch nach Abdestillieren des Äthers verfestigte sich der Rückstand nicht, vielmehr destillierte eine klare Flüssigkeit vom Sdp. $144.5-146.5^{\circ}/11$ mm, die durch die Analyse als Ausgangssubstanz identifiziert wurde. 90% des eingesetzten Borsäureesters wurden so zurückgewonnen, so dass unter diesen Bedingungen zwischen $B(OCH_2CH_2NMe_2)_3$ und $(BH_3)_2$ keine Reaktion eingetreten war (Versuch 25).

bb) Umsetzung von $B(OCH_2CH_2NMe_2)_3$ mit $(BH_3)_2$ im geschlossenen Rohr bei 80°

Die Umsetzung der beiden Substanzen bei 80° im geschlossenen Rohr verlief unübersichtlich (Versuch 26). Neben überschüssigem Diboran konnten nach der Reaktion Wasserstoff und eine in einem -25° -Bad kondensierende Flüssigkeit vom Smp. $+18^{\circ}$ neben einem nicht flüchtigen Rückstand und einem in geringer

Menge auftretenden, sublimierbaren Festkörper erhalten werden. Die Analyse der Flüssigkeit vom Smp. $+18^{\circ}$ deutete auf eine uneinheitliche Substanz hin. Wegen der geringen Menge wurde eine Fraktionierung unterlassen. Die erhaltenen ungefähren Anhaltspunkte schliessen nicht aus, dass die Flüssigkeit Äthyl-dimethylamin-borin, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3$, war. (Vgl. Versuch 14 und IV/ 1/ a/iii/ bb/ β .) Die Reaktion wurde nicht weiter untersucht.

cc) Umsetzung von $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3$ mit BF_3 im geschlossenen Rohr

Bei der Reaktion von $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3$ mit überschüssigem BF_3 bei 110° im Bombenrohr konnte nach einer Reaktionszeit von 15 Stunden ein Umsetzungsverhältnis Ester : $\text{BF}_3 = 5,08 : 1$ festgestellt werden (Versuch 27). Das Reaktionsprodukt war ein leicht gefärbtes, in Äther, Benzol und Tetrahydrofuran unlösliches Glas, das durch Methanol zersetzt wurde. Eine weitere Untersuchung fand nicht statt. Die Umsetzung kann durch eine der beiden folgenden Gleichungen beschrieben werden.



oder vielleicht - da nach P. A. McCUSKER und S. M. L. KILZER ⁴¹ Difluorbor-säurealkylester nicht monomer, sondern trimer sind - :

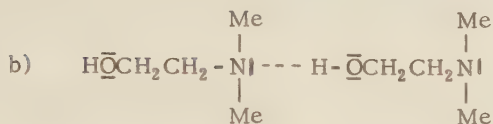
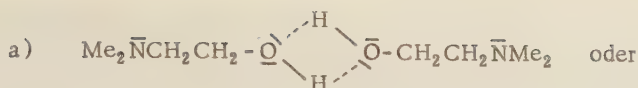


d) Diskussion der Ergebnisse

Abschliessend zu den Umsetzungen von Dimethylamino-äthanol mit Diboran soll kurz die Struktur des flüssigen Aminoalkohols und deren eventuelle Veränderung in Lösung besprochen und auf den Mechanismus der Bildung der beiden gewonnenen Substanzen, $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3)_3$ und $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3$, eingegangen werden. Ausserdem soll die im Bombenrohr durchgeführte Pyrolyse des Borazans $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3$ mit der dazu verschieden verlaufenden thermischen Zersetzung bei der Destillation verglichen werden.

i) Struktur des flüssigen und des gelösten Dimethylaminoäthanol

Das IR-Spektrum des flüssigen Dimethylamino-äthanol (Nr. 1) zeigt ein brückegebundenes Hydroxylwasserstoffatom, da die Deformationsschwingung der OH-Gruppe fehlt. Eine Brückenbindung in dem Aminoalkohol kann auf zwei Wegen ausgebildet werden:



Im IR-Spektrum des Hydrochlorids des Dimethylamino-äthanol (Spektrum Nr. 2) erscheint die HO-Deformationsschwingung, also ist die Brückenbindung in dem Salz aufgehoben. In der Form a) muss die Darstellung des Hydrochlorids nicht unbedingt die Aufhebung der Brückenbindung bewirken, dagegen sicher in der Form b), wobei die Acidifizierung des Hydroxylwasserstoffatoms parallel läuft.

Der Bildung des Hydrochlorids (Anlagerung von H^+) ist die Bildung des Borazans (Anlagerung von BH_3) analog. Deshalb wird auch die Addition der Lewis-Säure BH_3 an das freie Elektronenpaar des Stickstoffs die Brückenbindung aufheben, folglich das OH-Wasserstoffatom acidifizieren. Diese Überlegungen konnten durch Vorversuche bestätigt werden, in denen Dimethylamino-äthanol mit Diboran ohne Lösungsmittel umgesetzt wurde. In keinem Fall konnte ein Diboran-Verbrauch ohne gleichzeitige Wasserstoffentwicklung beobachtet werden: die Addition der Borin-Gruppe am Stickstoff bewirkte die Acidifizierung des Hydroxyl-H-Atoms, das sofort mit BH_3 - ob mit der bereits addierten Boringruppe oder mit noch nicht umgesetzten Diboran, kann nicht gesagt werden - unter Wasserstoffentwicklung reagierte, so dass in diesen Versuchen kein Borazan isoliert werden konnte.

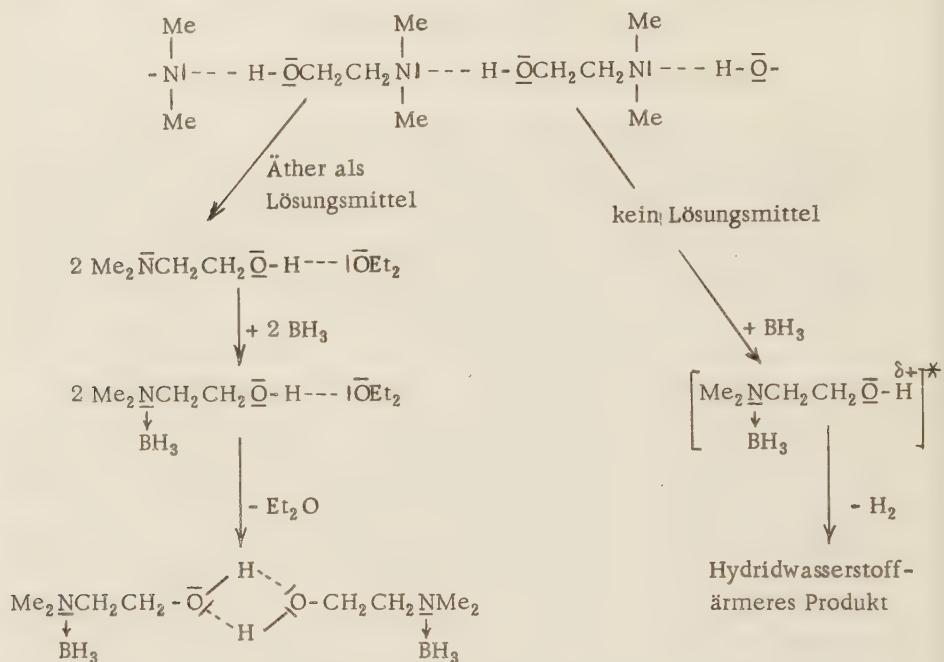
In Lösung dagegen ist schon als Folge der Verdünnung anzunehmen, dass keine Brückenbindungen der Formen a) und b) bestehen, dass aber unter Umständen Brückenbindungen zu den freien Elektronenpaaren des Äthers hin ausgebildet werden:



Eine solche Struktur würde mit erklären, warum in Lösung erst das Borazan entsteht, bevor Reaktion an der Hydroxylgruppe eintritt, folglich die Isolierung des Borazans möglich ist.

Nun zeigt aber auch das IR-Spektrum des Borazans $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3$ (Nr. 3) keine HO-Deformationsschwingung. Das Hydroxylwasserstoffatom ist also auch hier brückengebunden, was auch zu erwarten ist, da sonst nach dem eben Gesagten eine Isolierung des Borazans unmöglich sein müsste. Hier können nunmehr $\bar{\text{O}}-\text{H} \cdots |\bar{\text{O}}-\text{Brückenbindungen}$ vorliegen. Vielleicht entstehen sie

kontinuierlich mit der Aufhebung der Brückenbindungen zum Äthersauerstoffatom beim Entfernen des Lösungsmittels und damit der Konzentrierung der Lösung, ohne dass überhaupt einmal nicht brückengebundene Hydroxylwasserstoffatome vorliegen. Schematisch könnten diese Übergänge wie folgt dargestellt werden:



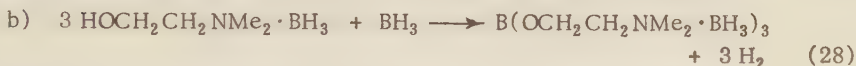
Dieses Schema könnte auch die thermische Instabilität des Borazans erklären: Bei der Destillation werden die O-H---O-Brückenbindungen im Borazan thermisch gespalten, dadurch der Hydroxylwasserstoff acidifiziert, der dann in beträchtlichem Masse mit dem Hydridwasserstoff der Boringruppen unter Wasserstoffentwicklung reagiert, bevor beim Abkühlen sich die O-H---O-Brückenbindungen wieder ausbilden können.

Die bei der Umsetzung ohne Lösungsmittel zugleich mit einem Diboran-Verbrauch zu beobachtende Wasserstoffentwicklung kann aber auch so erklärt werden, dass durch die Brückenbindung das freie Elektronenpaar des Stickstoffs so stark beansprucht, die Basenstärke somit so weit erniedrigt ist, dass auf die Boringruppen keine Donorwirkung ausgeübt wird und erst nach Spaltung der Brückenbindung Reaktion eintritt, nun allerdings nur inter Wasserstoffentwicklung mit dem acidifizierten Hydroxylwasserstoffatom, ohne dass es überhaupt zu einer Addition der Boringruppe am Stickstoff kommt.

ii) Bildungsmechanismus der Verbindung $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$

Die Möglichkeit der Isolierung des Borazans $HOCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3$ aus der mit Diboran umgesetzten ätherischen Lösung von Dimethylamino-äthanol vor der Bildung von $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$ allein besagt schon, dass dieses Borazan eine Zwischenstufe bei der Bildung des Esters ist.

Für die Bildung von $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$ sind die folgenden drei Möglichkeiten denkbar:



Von diesen drei Möglichkeiten wurde die Bildung nach 1) durch das Experiment ausgeschlossen (vgl. IV/1/c/ii/aa und Versuch 25), ausserdem ist bei der Darstellung der Verbindung $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$ (Versuch 9) erst im zweiten Schritt der Reaktion eine Wasserstoffentwicklung zu beobachten und nicht schon zu Beginn, wie es nach Gl. (26) sein müsste.

Die Bildung von $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$ nach 3) ist ebenso auszuschliessen, da das Borazan sowohl rein als auch in Äther gelöst bei Zimmertemperatur stabil ist und die Reaktion nach Gl. (20) erst bei 60° eintritt (vgl. IV/1/b/iii und IV/1/d/iii).

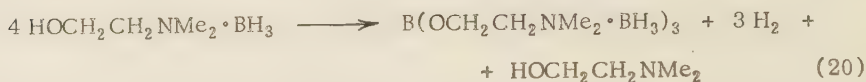
Hiernach ist die Bildung von $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$ nur nach 2) möglich. Die Gleichungen (18) und (28) beschreiben die Einzelschritte der in Gl. (17) Seite (18) ausgedrückten Gesamtreaktion von Dimethylamino-äthanol mit Diboran zu $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$.

iii) Mechanismus der Pyrolyse des Borazans $HOCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3$

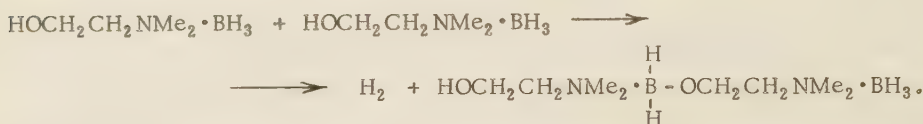
Bei der Pyrolyse von $HOCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3$ im geschlossenen Rohr entstehen die beiden Ester $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$ und $B(OCH_2CH_2NMe_2)_3$ im

Molverhältnis 2 : 1 (IV/1/b/iv/bb/α und Versuch 21). Die thermische Zersetzung von $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3$ bei der Destillation (IV/1/b/iii und Versuch 17) lieferte nur $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3)_3$ neben $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$, nicht dagegen Tris-β-dimethylaminoäthylborat, $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3$.

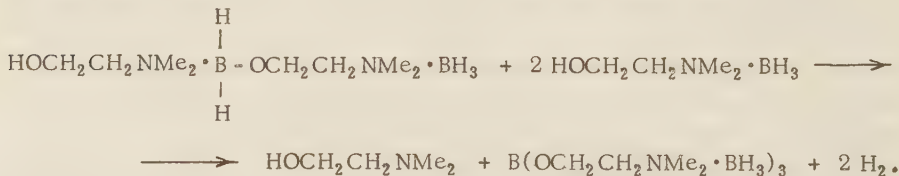
Die Pyrolyse des Borazans bei der Destillation wird durch die Gleichung



beschrieben. Durch die Hydroxylgruppe eines Borazan-Moleküls wird die Borin-
gruppe eines anderen unter H_2 -Abspaltung angegriffen:



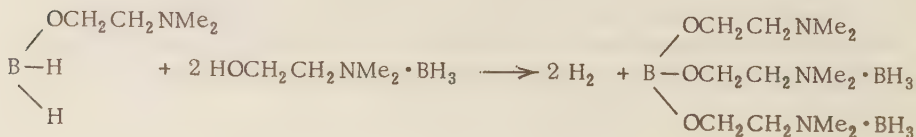
Zwei weitere Borazan-Moleküle reagieren in der gleichen Weise mit der einmal angegriffenen Boringruppe und es entsteht der Ester, wobei bei einem dieser Schritte auch die koordinative Bindung der unter Wasserstoffabspaltung abreagierenden Boringruppe zum N-Atom des Aminoalkohols gelöst wird, welcher bei der Destillation nicht mehr in die Reaktion eingreift, sondern abdestilliert:



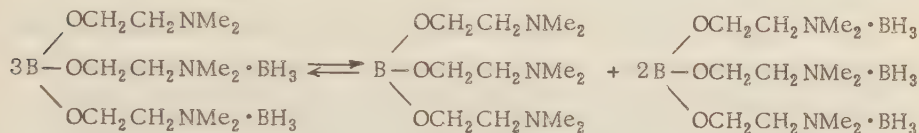
Für die Pyrolyse des Borazans im Bombenrohr können analoge Schritte angenommen werden, nur dürfte hier der erste Schritt in der Reaktion



bestehen (vgl. die analoge Pyrolyse der entsprechenden Bormethyl-Verbindung $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BMe}_3$; B, IV, 2), an den sich dann wie zuvor der Ersatz der hydridischen Wasserstoffatome durch $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3$ -Gruppen anschliesst:



Das Primärprodukt der Pyrolyse (Schmelzpunkt 37°) dürfte diesen gemischten Ester darstellen, dessen Schmelzpunkt sich erwartungsgemäss in die Schmelzpunkts-Skala der beiden Grenzverbindungen $B(OCH_2CH_2NMe_2)_3$ (-43°) und $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$ (85°) einreicht. Durch Disproportionierung des gemischten Esters entstehen dann die beiden einheitlichen Ester, in Übereinstimmung mit dem Experiment im Molverhältnis 1 : 2:



Die Disproportionierung wird erreicht durch Lösungsmittel (der Ester $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$ ist wesentlich schwerer löslich in Äther, Benzol oder Toluol als $B(OCH_2CH_2NMe_2)_3$) oder durch Destillation (die Verbindung $B(OCH_2CH_2NMe_2)_3$ ist wesentlich flüchtiger als $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$).

2. Umsetzung von Dimethylamino-äthanol mit Bortrimethyl

a) Die Verbindung $HOCH_2CH_2NMe_2 \cdot BMe_3$

Beim Auftauen eines in einer Falle zusammenkondensierten Gemisches von Dimethylamino-äthanol und überschüssigem Bortrimethyl auf Zimmertemperatur bildete sich ein weisser Festkörper, dessen Menge bei längerem Stehen, schneller beim Schütteln so weit zunahm, dass keine flüssige Phase mehr zu erkennen war. Aus einem Bad von -120 bis -110° konnte das überschüssige Bortrimethyl abdestilliert werden. Das Molverhältnis Aminoalkohol : Bortrimethyl war $1.07 : 1$ (Versuch 28). Das so dargestellte Addukt schmolz im geschlossenen Rohr bei $+33$ bis 34° und hatte nach dem Auftauen von -110° auf 0° bei dieser Temperatur einen Dampfdruck von 0.8 bis 1.1 mm. Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur (26°) stellte sich ein Druck von 20.5 mm ein, der beim anschließenden Kühlen auf 0° innerhalb von 2 Stunden nicht messbar zurückging. Nach dem Stehen über Nacht in einem -78° -Bad und erneutem Auftauen auf 0° stellte sich wieder ein Druck von 0.8 mm ein, so dass der bei 26° gemessene Druck der Zersetzungsdruck der Verbindung sein muss. Die Substanz war aus einem 0° -Bad leicht an eine mit festem CO_2 gekühlte Stelle sublimierbar, wo sie sich in gut ausgebildeten Nadeln abschied. Beim Einfrieren des Fallbodens mit flüssiger Luft zersetzten sich die sublimierten Nadeln; eine leicht flüchtige Komponente, wahrscheinlich Bortrimethyl, kondensierte an den gekühlten Stellen, während an der Stelle der Kristalle ein zäh abfließendes Öl zurückblieb, der Aminoalkohol. Diese Operation konnte beliebig oft wiederholt werden.

Auf Grund der Umsetzungsverhältnisse und der Tatsache, dass sich kein Gas entwickelt hatte, ergibt sich für die Umsetzung von Dimethylamino-äthanol mit Bortrimethyl bei Zimmertemperatur die Gleichung



b) Die Verbindung $\text{Me}_2\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$

Beim Erhitzen von zwei Proben des eben beschriebenen Addukts auf 110° für 7 bzw. 10 Stunden entstand Methan, das bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs einen Dampfdruck von 10 mm hatte und in einer mit Silicagel gefüllten, mit flüssiger Luft gekühlten Falle quantitativ kondensierbar war. Die bei den beiden Pyrolysen gefundenen Molverhältnisse Borazan : Methan waren 1.04 bzw. 1.01 : 1. (Versuch 29 und Versuch 30). In beiden Fällen blieb ein bei Zimmertemperatur im HV nicht flüchtiger, durch Erwärmen sublimierbarer, nach (geräuchertem) Lachs riechender, farbloser Festkörper im Bombenrohr zurück, der bei $55-56^\circ$ (Versuch 29) bzw. bei $56-58^\circ$ (Versuch 30) schmolz.

Nach Analyse, Molekulargewicht und IR-Spektrum (Spektrum Nr. 6) war die bei 56° schmelzende Substanz Dimethylborsäure- β -dimethylamino-äthylester. Die Reaktion ist mit folgender Gleichung zu beschreiben:



Die Substanz ist gut löslich in Äther und Benzol und unter trockenem Stickstoff monatelang beständig. An feuchter Luft hydrolysiert sie in kurzer Zeit.

In einem weiteren Versuch (Versuch 31) wurden Dimethylamino-äthanol und überschüssiges Bortrimethyl in einem Bombenrohr zusammenkondensiert. Beim Auftauen auf Zimmertemperatur bildete sich wieder ein farbloser Festkörper, der bei $+33^\circ$ schmolz. Nach dem Erhitzen des Gemisches für 13 Stunden auf 145° war so viel Methan entstanden, dass es zu dem eingesetzten Aminoalkohol im Molverhältnis 1.02 : 1 stand. Nach dem Zurückkondensieren des überschüssigen Bortrimethyls ergab sich ein Gesamt-Molverhältnis



Der Schmelzpunkt der entstandenen Verbindung war 57° , der Mischschmelzpunkt mit der in Versuch 30 erhaltenen Substanz lag bei $56-57^\circ$.

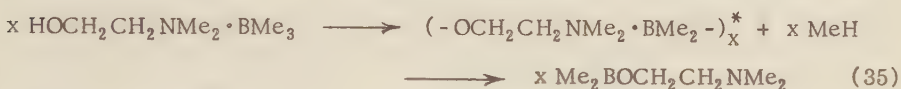
c) Diskussion der Ergebnisse

Nach den unter a) und b) beschriebenen Ergebnissen bildet Dimethylamino-äthanol mit Bortrimethyl bei Zimmertemperatur ein wenig stabiles Borazan.

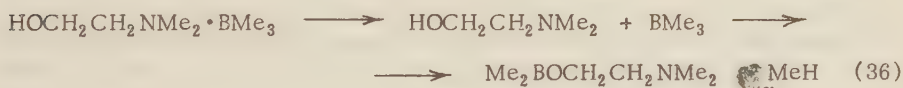
Die Acceptor-Eigenschaft des BMe_3 ist also stark genug, mit dem einsamen Elektronenpaar des N-Atoms eine wenn auch schwache koordinative Bindung einzugehen.

Bei der thermischen Behandlung des B-Trimethyl-N-dimethyl- β -oxyäthylborazans tritt Reaktion mit der OH-Gruppe unter Bildung von Methan ein. Das Reaktionsprodukt hat die Zusammensetzung $\text{Me}_2\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$, das IR-Spektrum (Nr. 6) bestätigt die offenkettige Struktur, da keine $\text{N} \rightarrow \text{B}$ -Bande, wie sie in den Spektren Nr. 3 und Nr. 4 gefunden wurde, vorhanden ist.

Danach sind zwei Wege für die Reaktion möglich: Die intermolekulare Reaktion der Borazan-Moleküle unter Abspaltung von Methan mit sofort folgender Lösung der koordinativen Bindung zwischen Stickstoff und abreagierter Borin-Gruppe:



oder - was wahrscheinlicher ist auf Grund der thermischen Zersetzlichkeit des Borazans (vgl. Versuch 28) - die Reaktion zwischen freiem Aminoalkohol und freiem Bortrimethyl nach der thermischen Dissoziation des Borazans in seine Komponenten:



Im Reaktionsprodukt sind dann die Donor- bzw. Acceptor-Eigenschaften des N- bzw. B-Atoms sowohl in Lösung (vgl. Molekulargewicht der Verbindung in benzolischer Lösung, Versuch 30) wie im Kristall (vgl. Fehlen der $\text{N} \rightarrow \text{B}$ -Bande im IR-Spektrum) zu schwach, um intra- oder intermolekulare $\text{N} \rightarrow \text{B}$ -Bindungen auszubilden. Dieser Befund kann mit der Hyperkonjugation der Methylgruppen am Boratom erklärt werden, durch die die Elektronendichte an diesem so gross wird, dass eine koordinative Absättigung durch das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms nicht mehr notwendig ist.

V. Vergleichende Zusammenfassung aller Ergebnisse

1. Vergleich des chemischen Verhaltens von $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ und $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ gegenüber Diboran und Bortrimethyl

Die Umsetzungen von $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ und $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ mit Diboran ohne Lösungsmittel verlaufen gleich. Es wird kein BH_3 addiert, ohne dass gleich-

zeitig Wasserstoffabspaltung eintritt. In beiden Fällen ist die Isolierung des Borazans ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{BH}_3$ bzw. $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3$) folglich nicht möglich. In Lösung entsteht aus BH_3 und $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ zuerst nur das Borazan, und dieses ist auch, wenn auch nur in geringer Ausbeute, zu isolieren und bis ca. 60° stabil. Unter den gleichen Bedingungen wird auch die Bildung eines BH_3 -Adduktes an $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ erfolgen, die Isolierung ist jedoch unmöglich, da zur Isolierung durch Destillation eine höhere Temperatur erforderlich sein wird und zu der zu erwartenden thermischen Instabilität wegen des Hydroxylwasserstoffatoms noch die durch die Adduktbildung hervorgerufene Acidifizierung der Wasserstoffatome am Stickstoff kommt, die eine gegenüber dem am Stickstoff methylierten Borazan weiter erniedrigte thermische Beständigkeit bewirkt.

Nur mit Bortrimethyl ist die Bildung eines wenn auch leicht spaltbaren Borazans ohne Gegenwart eines Lösungsmittels möglich, wie beim $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ gezeigt werden konnte. Das ist verständlich, da ja die notwendige Energie zur Abspaltung der Methylgruppe vom Bor wesentlich grösser ist als die zur Abspaltung des Hydridwasserstoffs notwendige.

Nimmt man die Bildung eines Borazans als Zwischenstufe bei der Umsetzung von Äthanolamin mit Diboran zu dem beschriebenen polymeren Körper an (vgl. Gl. 16), so zeigt der Vergleich der chemischen Eigenschaften der zwei beschriebenen Borazane und des als Zwischenstufe angenommenen, dass im BH_3 -Addukt des Aminoäthanois das Hydroxylwasserstoffatom und die beiden Wasserstoffatome am Stickstoff gleich stark sauer sind und gleichzeitig mit dem Hydridwasserstoff der Boringruppe abreagieren. Bei höchstens 55° ist aller Hydrid- und saurerer Wasserstoff in Form von H_2 abgespalten.

Bei der Pyrolyse des Borazans $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3$ wird ebenfalls, wie zu erwarten, der gesamte acide Wasserstoff der Hydroxylgruppe bei der Reaktion mit dem Hydridwasserstoff der BH_3 -Gruppe abgespalten, nur bleibt der durch den Hydroxylwasserstoff nicht verbrauchte Hydridwasserstoff allein in Form von BH_3 -Gruppen enthalten und nicht, wie ursprünglich erwartet (Bildung von $\text{H}_2\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$), in Form von BH_2 -Gruppen. Eine einmal angegriffene BH_3 -Gruppe reagiert also (durch Umsetzung mit unverändertem $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3$) vollkommen ab, ohne dass Zwischenstufen, über die die Reaktion verlaufen muss, zu isolieren wären - trotz des gleichzeitig im Molekül vorhandenen freien Elektronenpaares am Stickstoff.

Der Hydroxylwasserstoff im Bortrimethyladdukt des Dimethylamino-äthanois reagiert mit den Methylgruppen ebenfalls quantitativ ab, allerdings erst bei höherer Temperatur. Hier aber reagiert jedes BMe_3 -Teilchen nur einmal unter Methanabspaltung. Eine vollkommene Substitution der Methylgruppen durch Alkoxyamin-Reste findet hier nicht statt, weshalb auch keine unveränderten,

addierten BMe_3 -Gruppen mehr im Reaktionsprodukt vorliegen können. Gleichzeitig mit der Methanabspaltung tritt Spaltung der $\text{N} \rightarrow \text{B}$ -Bindung ein, während in den Reaktionsprodukten der Pyrolyse des Borazans $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3$ noch koordinative Bindungen vom Stickstoff zur BH_3 -Gruppe bestehen.

2. Vergleich der IR-Spektren ^{†)}

Die charakteristischen und die Versuche betreffenden Schwingungen aus den 6 aufgenommenen IR-Spektren sind in der Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4

Nr.	Substanz	OH-Val.	BH_3	BH_3	BH_3	OH-Def.	B-O	N-B
1	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$	3333	-	-	-	-	-	-
2	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{HCl}$	3367	-	-	-	1626	-	-
3	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3$	3509	2370	2320	2278	-	-	1167
4	$\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3)_3$	-	2359	2310	2268	-	1341	1167
5	$\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3$	-	-	-	-	-	1325	-
6	$\text{Me}_2\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$	-	-	-	-	-	1299	-

Werte in Schwingungen pro cm

Alle Spektren wurden mit einem PERKIN-ELMER-Spektrographen mit NaCl-Prisma aufgenommen. Die flüssigen Substanzen (Spektrum Nr. 1, 3, 5) wurden in dünner Schicht in den Strahlengang gebracht, die Festsubstanzen (Spektrum Nr. 2, 4, 6) mit KBr verpresst und die Presslinge zur Aufnahme verwendet.

Die aus den Spektren abzulesenden Eigenschaften der ersten drei Substanzen im Bezug auf die OH-Schwingungen wurden bereits unter B/IV/1/d/i (Seite 26) besprochen. Hier bleibt noch die ungewöhnlich hoch liegende Frequenz der HO-Valenzschwingung der Substanz 3 zu erwähnen.

Die für die Boringruppen gefundenen Schwingungen liegen normal, auch die gefundenen B-O-Valenzschwingungen liegen im Bereich des allgemein in der Literatur angegebenen Mittelwertes von 1335 cm^{-1} .

Die für die $\text{N} \rightarrow \text{B}$ -Schwingungen an anderen Substanzen gefundenen Frequenzen sind bereits unter B/II/1/b (Seite 10) und B/II/2/b (Seite 12) angegeben.

^{†)} Für die Diskussion der IR-Spektren bin ich Herrn Dr. H. NÖTH zu grossem Dank verpflichtet.

C. Beschreibung der Versuche

I. Arbeitsmethoden

Die Umsetzungen von β -Aminoäthanol mit Diboran wurden in einer konventionellen HV-Apparatur nach STOCK durchgeführt, nur dass an Stelle von STOCK-Ventilen mit Siliconfett gefettete SCHIFFSche Hähne verwendet wurden.

Alle übrigen Umsetzungen wurden in einem Dreihalskolben mit Einleitungsrohr, Rührer und Rückflusskühler ausgeführt, wobei die Apparatur vor der Umsetzung sorgfältig mit trockenem Stickstoff gespült wurde.

Der für das Belüften der HV-Apparatur benötigte Stickstoff wurde mit konzentrierter Schwefelsäure und CaCl_2 getrocknet. Eine Entfernung des im Stickstoff noch enthaltenen Sauerstoffs mit Hilfe eines Cu-Turmes stellte sich für die Umsetzungen bald als überflüssig heraus.

Als Kühlflüssigkeiten für Tieftemperaturbäder wurde bis -78° Trichloräthylen, bis -160° eine von R. T. SANDERSON ⁴³ angegebene Mischung von Methylcyclohexan, n-Propanol und n-Pentan verwendet.

Die kondensierbaren Gase Diboran und Bortrimethyl wurden nach den gebräuchlichen Methoden der HV-Technik durch Messung des Drucks bei der jeweiligen Temperatur volumetrisch bestimmt, wobei das Volumen des Messgefäßes vorher durch Einkondensieren gewogener Mengen dampfdruckreiner Kohlendioxyds ausgemessen worden war.

Die nicht quantitativ kondensierbaren Gase Wasserstoff und Methan wurden in Abwandlung der gebräuchlichen Methoden mit Hilfe einer Sprengel-Pumpe volumetrisch bestimmt. Diese Gassammelpumpe ist vor kurzem ausführlich von B. BARCOTHA, W. A. G. GRAHAM und F. G. A. STONE ⁴⁴ beschrieben worden. Die Vorteile gegenüber einer Töpler-Pumpe sind: automatisches Arbeiten, selbständiges Pumpen ohne Hg-Diffusionspumpe und die Möglichkeit, Gase kontinuierlich abzupumpen, so dass im Reaktionsgefäß dauernd praktisch Hochvakuum besteht, obwohl ein nicht kondensierbares Gas gebildet wird. Ausserdem kann das gemessene Gas auf einfache Weise quantitativ in Ampullen gepresst werden, wenn das - z.B. zur Gasanalyse oder zur Bestimmung eines Isotopenverhältnisses bei Umsetzungen mit markierten Elementen - notwendig ist. Der Nachteil gegenüber der Töpler-Pumpe ist ein etwas langsames Abpumpen des Gases.

Die Schmelzpunkte der hydrolyseempfindlichen Substanzen wurden entweder im Reaktionsgefäß selbst oder in zugeschmolzenen Schmelzpunktsröhrchen bestimmt. Die Proben wurden durch ein in einem Klarsicht-Dewar-Gefäß befindliches Kühlbad durch langsames Auftauen zum Schmelzen gebracht. Die Schmelzpunkte der nicht hydrolyseempfindlichen Substanzen wurden mit Hilfe eines Schmelzpunkt-Apparates nach KOFLER bestimmt.

II. Analysenverfahren

Bei der Reaktion entstehende nicht kondensierbare Gase wurden, wie unter I. beschrieben, mit Hilfe einer Sprengel-Pumpe bestimmt. Methan wurde dabei durch seinen Dampfdruck bei -196° (10 mm) und dadurch identifiziert, dass es in einer mit Silicagel gefüllten, mit flüssiger Luft gekühlten Falle quantitativ kondensierbar war.

Der in den Verbindungen enthaltene Hydridwasserstoff wurde durch Hydrolysieren der Substanz mit 1n H_2SO_4 in einem Bombenrohr bei erhöhter Temperatur frei gesetzt und in der Gasbürette der Sprengelpumpe gemessen.

Stickstoff und Bor wurden, ausser bei den B-Methylverbindungen, nebeneinander bestimmt. Die zur Hydrolyse verwendete Schwefelsäure war von bekannter Normalität. Ein abgemessenes Volumen davon wurde auf die im Bombenrohr mit flüssiger Luft eingefrorene Substanz durch eine Kapillare aufgetropft. Nach Evakuieren des Rohres, Abschmelzen und Erhitzen wurde die Abschmelzkapillare des Rohres mit Hilfe eines Vakuum-Öffners abgebrochen und nach Abpumpen und Bestimmung des entstandenen Wasserstoffs der Rohrinhalt quantitativ in einen Titrierkolben übergeführt. Gegen Bromkresolpurpur als Indikator wurde die überschüssige Säure mit 0.1n NaOH zurücktitriert, bis der im Sauren gelb gefärbte Indikator gerade nach Blau umzuschlagen begann. Am Umschlagspunkt ist seine Farbe schmutzig grau-grün. Die Differenz zwischen eingesetzter und zurücktitrierter Säure ist die durch den Aminoalkohol zur Salzbildung verbrauchte Menge. Nach Zusatz von Mannit wurde mit 0.1n NaOH weitertitriert, bis die gelbe Lösung sich an der Eintropfstelle grün färbte. An diesem Punkt wurde die Titration unterbrochen, die Lösung kurz zum Sieden erhitzt, wobei die Indikatorfarbe nach blau umschlug. Nach dem raschen Abkühlen mit Eis konnte die jetzt wieder gelb gefärbte Lösung scharf mit 0.1n NaOH austitriert werden. Am Endpunkt der Neutralisation ist die Indikatorfarbe kräftig blau-violett. Die nach dem Mannit-Zusatz verbrauchte Menge an 0.1n NaOH entspricht dem Bor-Gehalt. Diese Methode und die Verwendung von Bromkresolpurpur als Indikator ist von H. SCHÄFER und A. SIEVERTS ⁴⁵ beschrieben worden.

Um zu prüfen, ob die beiden Substanzen im Hydrolysat, Aminoalkohol und Borsäure, nebeneinander quantitativ zu bestimmen sind und der Aminoalkohol die Lösung nicht abpuffert, wurden in einer Probetitration bekannte Mengen β -Aminoäthanol und Borsäure nebeneinander durch Titration bestimmt:

Borsäure: Einwaage 57.0 mg

Verbrauch 0.1n NaOH 9.255 ml = 57.24 mg B(OH)_3

Fehler: 0.42% zu hoch.

$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$: Einwaage 100.9 mg

Verbrauch 0.1n HCl 16.506 ml = 100.8 mg Aminoalk.

Fehler: 0.1% zu niedrig.

Bei der Bor-Methylverbindung wurde der Stickstoffgehalt nach Hydrolyse der Substanz mit Wasser durch Titration mit 0.1n Schwefelsäure bestimmt. Zur Borbestimmung wurde eine Probe der Substanz im Bombenrohr zusammen mit 5 ml 2n NaOH und 1 ml 30% H_2O_2 2 Stunden auf 110° erhitzt. Nach Verkochen des Wasserstoffperoxyds und Neutralisation der Lösung wurde nach Zusatz von Mannit wie beschrieben gegen Bromkresolpurpur als Indikator titriert.

III. Ausgangssubstanzen

Die käuflichen Aminoalkohole, β -Aminoäthanol und seine beiden N-Methyl-derivate, wurden zur Trocknung und zur Entfernung absorbierter Kohlensäure 3 Stunden über BaO unter Rückfluss gekocht, abdestilliert und anschliessend über eine 1.2 m hohe, mit V₂A-Maschendrahtlingen gefüllte, mit einem Heizmantel umgebene Kolonne fraktioniert. Die Siedepunkte waren:

$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	169.9 $^\circ$	bei 709 mm (Lit. 168,5-170 $^\circ$ /760 mm)
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NHMe}$	157.9-158.2	bei 715 mm (Lit. 159 $^\circ$ /747 mm)
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$	132.8-133.0	bei 715 mm (Lit. 133,5 $^\circ$ /760 mm)

Der Schmelzpunkt des β -Aminoäthanol wurde mit Hilfe eines STOCKschen Schmelzpunktapparates zu +10.5 $^\circ$ bestimmt. Der Dampfdruck von $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ zu 2.2 mm/0 $^\circ$ und 6.4 mm/19.1 $^\circ$ (Lit. ⁴³ 10 mm/20 $^\circ$).

Dimethylamino-äthanolhydrochlorid wurde durch Einleiten eines mit konzentrierter Schwefelsäure getrockneten Chlorwasserstoff-Stromes in die ätherische Lösung von Dimethylamino-äthanol dargestellt. Nach Abfiltrieren der ausgefallenen farblosen Kristalle und Waschen mit abs. Äther zeigten diese einen Schmelzpunkt von 78 $^\circ$. Im HV sublimierten die Kristalle bei 100-110 $^\circ$. Leitet man HCl über das Ausfallen der Kristalle hinaus bis zur Sättigung ein, so verschwinden trotz scharfer Trocknung des HCl-Stromes die Kristalle wieder, und es bilden sich zwei Schichten, von denen die untere das Hydrochlorid enthält. Am Wasserstrahlvakuum fallen aus dieser Schicht nach einiger Zeit, rascher beim Erwärmen, grobe Blättchen des Hydrochlorids aus. Ein Versuch, sie aus Methanol umzukristallisieren, schlug fehl. Nach der Sublimation im HV zeigten sie denselben Schmelzpunkt von 78 $^\circ$.

Die Analyse ergab:

Einwaage: 435.8 mg

$\frac{1}{4}$ der Lösung verbrauchte 8.52 bzw. 8.60 ml 0.1n Ag^+ .

Das entspricht 27.73% bzw. 27.99% Cl^- . Berechnet: 28.23%.

Diboran wurde nach der Methode von H. I. SCHLESINGER ^{46,47} durch Zutropfen von Borfluorid-Diäthylätherat zu einer Suspension fein gemahlener

Lithiumhydrids in Äther, der zur Katalyse der Reaktion etwas LiBH_4 zugesetzt worden war, dargestellt. Zur Abtrennung von Äther wurde das Gas durch eine auf -78° gekühlte Falle geleitet und anschliessend in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle auskondensiert. Nach zweimaligem Abdestillieren aus einem -155° -Bad im HV hatte es einen Dampfdruck von 183-189 mm bei -112° (Lit. 185 mm) und wurde so zur Umsetzung verwendet.

Bortrimethyl wurde nach der Vorschrift von H.C. BROWN⁴⁸ durch Zutropfen von Borfluorid-Dibutylätherat zu einer Lösung von Methyl-Grignard in Dibutyläther hergestellt und in einer auf -78° gehaltenen Falle kondensiert. Nach zweimaligem Fraktionieren aus einem -90° -Bad durch ein -120° -Bad war die in dieser Falle kondensierte Substanzmenge tensionsrein. Dampfdruck bei -78° : 33 mm (nach STOCK 31.5 mm/ -78°).

Tri-n-propylborat wurde nach H.G. COOK, J.D. ILETT, B.C. SAUNDERS und G.J. STACEY⁴⁹ durch Lösen von Boracetat in abs. Propanol und anschliessende Destillation der Lösung gewonnen. Die über eine Widmer-Kolonne zwischen 94 und 95° bei 15 mm übergehende Fraktion wurde verwendet.

Boracetat wurde nach der Vorschrift von H.G. COOK und Mitarbeitern⁴⁹ durch langsames Eintragen von Borsäure in bis fast zum Sieden erhitztes Essigsäureanhydrid hergestellt. Einbringen der Borsäure in kaltes Anhydrid und anschliessendes Aufheizen führte in jedem Fall zu einer plötzlichen und so heftigen Reaktion, dass der Rückflusskühler die siedende Lösung nicht mehr kondensierte. Die über Nacht beim Abkühlen auskristallisierte Substanz wurde abfiltriert, mit Äther gewaschen und getrocknet. Das so gewonnene Boracetat hatte einen Smp. von $147-148^\circ$ (Lit.⁴⁹: 120°).

IV. Die Versuche

1. Umsetzung von Aminoäthanol mit Diboran. Die Verbindungen $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ und $(>\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{N}<)_x$

Versuch 1: Umsetzung von $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ mit $(\text{BH}_3)_3$ bei $0-22^\circ$.

1. $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$: 202.2 mg = 3.3104 mmol
2. B_2H_6 : 3.933 mmol

Der Aminoalkohol wurde in eine dünnwandige, zu einer Kapillare ausgezogene Glaskugel durch Erwärmen dieser Kugel mit dem Fön, Eintauchen der Kapillarenöffnung in die Flüssigkeit und Abkühlen der Kugel aufgesaugt und nach dem Wiegen durch Erwärmen der die Flüssigkeit enthaltenden Kugel mit dem Fön in den unteren Teil eines getrockneten und mit Stickstoff gefüllten Sublimationsfingers (siehe Skizze bei Versuch 21, Seite 59) eingetropf. Nach dem Evakuieren der

Anordnung wurde Diboran aufkondensiert und anschliessend auf -78° aufgetaut. Da nach 4 Stunden bei dieser Temperatur kein H_2 entwickelt worden war, wurde auf 0° aufgetaut, wo die H_2 -Entwicklung begann:

Nach 20 Stunden bei 0°				2.6940 mmol H_2
nach weiteren	7 Stunden bei	$+10^{\circ}$		0.2817 "
"	12 "	$+12^{\circ}$		0.24445 "
"	9 "	$+14^{\circ}$		0.24458 "
"	15 "	$+19^{\circ}$		0.44902 "
"	60 "	$+20^{\circ}$		1.0225 "
"	14 "	$+30^{\circ}$		0.34354 "
"	72 "	$+22^{\circ}$		0.13637 "
"	20 "	$+22^{\circ}$		0.01971 "
Gesamt:				5.4359 mmol H_2

Da keine weitere Wasserstoffentwicklung, Diboran aus -150° -Bad zurück (VP = 7 mm / -148° ; theor. 8 mm).

B_2H_6 : eingesetzt 3.933 mmol
zurück 2.911 mmol

verbraucht 1.022 mmol = 2.044 mmol BH_3

Molverhältnis

$$HOCH_2CH_2NH_2 : BH_3 : H_2 = 3.310 : 2.044 : 5.436 = \\ = \underline{1} : 0.62 : 1.64.$$

Beim Erwärmen des Reaktionsprodukts auf $+55^{\circ}$ wieder H_2 -Entwicklung:

1. 0.6111 mmol H_2
2. 0.0452 mmol H_2

Gesamt: 0.6563 mmol H_2 (= " H_2 Sublimation").

Wasserstoff insgesamt: 5.4359 mmol
0.6563 mmol
6.0922 mmol.

$$BH_3 : H_2 = 2.044 : 6.092 = \underline{1} : 2.97.$$

Bei $+85^{\circ}$ sublimierte weisse Festsubstanz an die mit CO_2 gekühlten Stellen des Sublimationsfingers (vgl. Zeichnung Versuch 21). Nach Belüften mit trockenem N_2 im Stickstoffkasten Sublimationsfinger geöffnet und Sublimat in Wägegläschen übergeführt. Smp. des Sublimats: $+76^{\circ}$.

Analyse des Sublimats:

Einwaage: 102,6 mg; in H_2O gelöst, auf 100 ml aufgefüllt.

1. 25 ml = $\frac{1}{4}$: N: verbraucht 4.033 ml 0.1n H^+ = 22.025% N
B: verbraucht 1.328 ml 0.1n OH^- = 5.602% B

$$\text{N} : \text{B} = 4.033 : 1.328 = 3.037 : 1.$$

2. 50 ml = $\frac{1}{2}$: N: verbraucht 8.019 ml 0.1n H^+ = 21.90 % N
B: verbraucht 2.675 ml 0.1n OH^- = 5.642 % B

$$\text{N} : \text{B} = 8.019 : 2.675 = 3 : 1.$$

Berechnet für $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$: 21.995% N und 5.663% B.

Der Sublimationsrückstand war klebrig-zäh. Dampfiger Geruch, etwas an Acetamid erinnernd. Unlöslich in Benzol, Äther, THF. Kein Smp. bestimmbar.

Analyse in Zersetzungsfalle:

Einwaage: 61.1 mg; + 3 ml H_2O .

1. H^- : o.

2. N : verbraucht 7.917 ml 0.1n H^+ = 18.151 % N

3. B : verbraucht 7.440 ml 0.1n OH^- = 13.175 % B.

$$\text{N} : \text{B} = 7.917 : 7.440 = 1.06 : 1.$$

Berechnet für $(> \text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{N} <)_{\text{X}}$: 20.337% N und 15.708% B.

Ergebnis: $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ setzt sich mit $(\text{BH}_3)_2$ bei 0-22° unter H_2 -Entwicklung um. Weitere H_2 -Entwicklung tritt bei 55° ein. Reaktionsprodukte sind $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ und $(> \text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{N} <)_{\text{X}}$. In Übereinstimmung damit beträgt die Gesamtmenge an H_2 3 Mol pro Mol BH_3 .

Versuch 2: Umsetzung von $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ mit $(\text{BH}_3)_2$ bei 5-22°.

1. $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$: 403.5 mg = 6.606 mmol

2. B_2H_6 : 2.8464 mmol

Wie in Versuch 1 im Sublimationsfinger Diboran mit einem Überschuss an Aminoalkohol umgesetzt. Bei +5° begann die Wasserstoffentwicklung:

Nach 2 Stunden bei +5°				1.2787 mmol H ₂
nach weiteren 7 Stunden bei +10°				0.50429 "
" 14 "		15°		0.61861 "
" 8 "		24°		0.89938 "
" 65 "		22°		1.4559 "
" 14 "		22°		0.31907 "
" 72 "		22°		0.43061 "
" 24 "		22°		0.11760 "
Gesamt				5.6242 mmol H ₂

Da keine weitere H₂-Entwicklung, Diboran aus -160 bis -150°-Bad zurückkonzentriert:

B ₂ H ₆ eingesetzt	2.8464 mmol
zurück	<u>1.0559 mmol</u>
verbraucht	1.7905 mmol = 3.5810 mmol BH ₃ .

Molverhältnis

$$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 : \text{BH}_3 : \text{H}_2 = 6.606 : 3.581 : 5.624 =$$

$$\underline{1} : 0.54 : 0.85.$$

Analyse des zurückgehaltenen Diborans:

Diboran: 0.56936 mmol; hydrolysiert mit 2 ml 0.1n H⁺.

H₂ : 3.4004 mmol

$$\text{B}_2\text{H}_6 : \text{H}_2 = 0.56936 : 3.4004 = \underline{1} : 5.97.$$

Versucht, bei Zimmertemperatur flüchtige Substanz aus dem Sublimationsfinger zu destillieren. Es ging nichts über, dafür H₂-Entwicklung:

in 48 ^h Stunden bei 22°	0.1179 mmol H ₂
in 12 " 22°	0.1494 "
in 12 " 22°	0.04031 "
in 12 " 22°	0.1831 "
in 12 " 22°	0.03307 "

Da nichts destillierte und auch kein weiterer H₂ entwickelt wurde, Sublimationsfinger auf 45° geheizt. Weiterer H₂:

in 2 Tagen	1.43257 mmol H ₂
------------	-----------------------------

Sublimationsfinger auf 70-80° geheizt. Dabei sublimierte farblose Substanz an die gekühlten Stellen, und es entstand weiterer H₂:

in 5 Tagen	3.15512 mmol H ₂
------------	-----------------------------

Beim Erhitzen und Sublimieren entstandener Wasserstoff

insgesamt 5.1115 mmol.

Im Ganzen entwickelter Wasserstoff:

5.6242 mmol bis Zimmertemperatur

5.1115 mmol bis 80°

10.7357 mmol H₂ insgesamt entwickelt.

$$\text{BH}_3 : \text{H}_2 = 3.581 : 10.736 = \underline{1} : 2.99.$$

Die sublimierte Substanz im HV in Wägefalle sublimiert. Gesamtmenge 273.2 mg. Bei der Bestimmung des Smp. Erweichen bei 72-74°, erst bei 92° klar geschmolzen. Substanz war sehr hygroskopisch. Bei der Einwaage zur Bestimmung des Molekulargewichts Substanz durch Hydrolyse verloren.

Ergebnis: Analog Versuch 1.

Versuch 3: Umsetzung von HOCH₂CH₂NH₂ mit (BH₃)₂ bei Zimmertemperatur.

1. HOCH₂CH₂NH₂ : 351.7 mg = 5.758 mmol

2. B₂H₆ : 3.5520 mmol

Wie bei Versuch 1 in eine kleine Glasschale von bekanntem Gewicht in einem Sublimationsfinger nach Trocknung der Apparatur Aminoalkohol eingebracht und nach Evakuieren Diboran einkondensiert. Nach Auftauen auf Zimmertemperatur setzte Reaktion unter Bildung von weißem Festkörper ein. Der dabei in bestimmten Intervallen entwickelte Wasserstoff war:

nach 12 Stunden	2.611 mmol H ₂
nach weiteren 24 Stunden	0.6544 "
" 36 "	1.6695 "
" 48 "	0.5295 "
" 12 "	0.031 "
" 24 "	0.1025 "
Gesamt	<u>5.5979 mmol H₂</u>

Bei -156° Diboran zurück (VP 2 mm/-156°):

B₂H₆ eingesetzt 3.5520 mmol

zurück 1.9357 mmol

verbraucht 1.6163 mmol = 3.232 mmol BH₂.

Molverhältnis

$$\begin{aligned} \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 : \text{BH}_3 : \text{H}_2 &= 5.758 : 3.232 : 5.598 = \\ &= \underline{1} : 0.56 : 0.97. \end{aligned}$$

Beim Erwärmen des Reaktionsproduktes bei 55° H₂-Entwicklung:

nach 24 Stunden	3.0102 mmol H ₂
nach 24 Stunden	0.7735 mmol H ₂
nach 24 Stunden	<u>0.2151 mmol H₂</u>
Gesamt:	3.9988 mmol H ₂ bei 55°.

Insgesamt gebildeter Wasserstoff:

	5.5979 mmol bis Zimmertemperatur
	<u>3.9988 mmol bei 55°</u>
Gesamt	9.5967 mmol H ₂

$$\text{BH}_3 : \text{H}_2 = 3.232 : 9.597 = \underline{1} : 2.97.$$

Zwischen 80 und 90° wie bei Versuch 1 und Versuch 2 das Tris- β -aminoäthylborat an die mit festem CO₂ gekühlten Stellen sublimiert. Nach der Sublimation hatte der Inhalt der verwendeten Schale ein Gewicht von 174.5 mg. Mit Hilfe dieses Gewichtes kann aus der Differenz in der Stoffbilanz die Menge des sublimierten Borsäureesters genau bestimmt werden:

$$\begin{aligned} 5.758 \text{ mmol HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 &= 351.7 \text{ mg und} \\ 3.232 \text{ mmol BH}_3 &= \underline{44.74 \text{ mg reagiert.}} \\ \text{Gesamtgewicht:} &396.44 \text{ mg} \end{aligned}$$

Nach der Entwicklung von 9.597 mmol H₂ = 19.35 mg bleiben

$$\begin{aligned} &396.44 \\ &\underline{- 19.35} \\ &377.09 \text{ mg Festsubstanz, davon} \\ \text{im Sublimationsrückstand} &\underline{174.5 \text{ mg, folglich sind}} \\ &202.6 \text{ mg B(OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3 = \end{aligned}$$

1.055 mmol sublimiert. Das Sublimat wird von Wasser und Alkohol zersetzt, in Benzol ist es schwer löslich. Smp. 74-76°. Bei der sauren Zersetzung des Sublimats in der HV-Apparatur entsteht kein Wasserstoff.

Zur Aufarbeitung des Sublimationsrückstandes vgl. Versuch 8.

Ergebnis: Analog Versuch 1.

Versuch 4: Umsetzung von HOCH₂CH₂NH₂ mit (BH₃)₂ bei 10° bis Zimmertemperatur.

1. HOCH₂CH₂NH₂: 712.8 mg = 11.67 mmol
2. B₂H₆: 6.09 mmol

Wie bei Versuch 1 Aminoalkohol in den Sublimationsfinger eingebracht. Vorher Schmelzpunkt des Äthanolamins mit Hilfe des STOCKschen Smp.-Apparates zu $+10,5^{\circ}$ bestimmt. Nach Evakuieren Diboran aufkondensiert. Während 3 Stunden bei -65° keine Reaktion, weder H_2 -Entwicklung, noch Diboran-Verbrauch, da Gesamtmenge zurück. Nach 2 Stunden bei $+10^{\circ}$ waren 1.611 mmol H_2 entstanden. Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur entstand weiterer Wasserstoff, dessen Menge jedoch wegen Bruchs der Sprengelpumpe verloren ging. Bei -142° unumgesetztes Diboran zurück:

B_2H_6 :	eingesetzt	6.09 mmol
	zurück	<u>2.92 mmol</u>
	verbraucht	3.17 mmol = 6.34 mmol BH_3 .

Umsatz:

$$HOCH_2CH_2NH_2 : BH_3 = 11.67 : 6.34 = \underline{1} : 0.54.$$

Da bei Zimmertemperatur nichts flüchtig, Reaktionsprodukt auf 60° erwärmt; dabei H_2 -Entwicklung. Dabei wurde die milchig-trübe, zähe Masse klar. Entwickelter H_2 : 6.582 mmol. Bei 80° Tris- β -aminoäthyl-borat sublimiert. Da ohne einwandfreien Ausschluss von Feuchtigkeit der Sublimationsfinger geöffnet wurde, hydrolysierte das Sublimat sehr schnell. Noch nicht hydrolysierte Substanz ergab in wenig Wasser gelöst ein Atomverhältnis N : B = $3.76 : 1.27 = 2.96 : \underline{1}$. Auch in der an der Luft hydrolysierten Substanz fand sich ein Atomverhältnis N : B = $4.37 : 1.47 = 2.97 : \underline{1}$, was zeigt, dass bei der Hydrolyse keine flüchtige B- oder N-haltige Komponente entsteht.

Der Sublimationsrückstand sass als glasig erstarrte, harte Masse am Boden des Sublimationsfingers. Unlöslich in Äther und Benzol; Zersetzung mit Methanol; löslich in siedendem Dimethylformamid, aus welcher Lösung beim Abkühlen wieder feste Substanz amorph ausfiel. Nach Waschen mit Äther und Trocknen am HV bei ca. 190° Verfärbung nach braun-schwarz und Zersetzung unter Aufblähen. Beim Stehen an der Luft Hydrolyse, starker Geruch nach Amin. Die Substanz enthielt Bor (durch Flammenfärbung) und Stickstoff (als Berliner-Blau nach Aufschluss mit Na).

Ergebnis: Analog Versuch 1.

Versuch 5: Umsetzung von $HOCH_2CH_2NH_2$ mit $(BH_3)_2$ bei Zimmertemperatur.

1. $HOCH_2CH_2NH_2$: 364.2 mg = 5.963 mmol
2. B_2H_6 : 4.940 mmol

In eine Falle von ca. 420 ml Inhalt Aminoalkohol, eingeschmolzen in eine Glasampulle, zusammen mit einer Glaskugel eingebracht und nach Evakuieren Diboran einkondensiert. Nach Abschliessen der Falle aufgetaut, bis auch Aminoalkohol

Zimmertemperatur erreichte und geschmolzen war. Dann Ampulle zertrümmert. Reaktion unter Erwärmung und Feuererscheinung. Bildung einer festen, gelb-weißen Substanz. Falle sofort wieder eingefroren, entstandener Wasserstoff und überschüssiges Diboran gemessen:

H_2 : 2.7797 mmol.

Diboran bei -150° abdestilliert: 3,5854 mmol.

B_2H_6 : eingesetzt 4.9400 mmol

zurück 3.5854 mmol

verbraucht 1.3546 mmol = 2.7092 mmol BH_3 .

Molverhältnis

$$\begin{aligned} HOCH_2CH_2NH_2 : BH_3 : H_2 &= 5.963 : 2.709 : 2.780 = \\ &= \underline{1} : 0.46 : 0.47 \end{aligned}$$

Reaktionsgefäß brach beim Versuch, bei -20° flüchtige Bestandteile abzudestillieren.

Ergebnis: Nicht quantitativ auswertbar.

Versuch 6: Umsetzung von $HOCH_2CH_2NH_2$ mit $(BH_3)_2$ bei Zimmertemperatur.

1. $HOCH_2CH_2NH_2$: 182.1 mg = 2.981 mmol

2. B_2H_6 : 4.180 mmol

In ein Bombenrohr Aminoalkohol, eingeschmolzen in eine dünnwandige Glasampulle, zusammen mit Glaskugel eingebracht. Nach Evakuieren Diboran aufkondensiert, das Bombenrohr abgeschmolzen und auf Zimmertemperatur gebracht. Sobald auch der Aminoalkohol Zimmertemperatur erreicht hatte, Ampulle zertrümmert. Sofort Reaktion unter Erwärmung und Bildung eines weißen Festkörpers, der kristallin und locker, nicht klebrig aussah. Nach kurzem Stehen bei Zimmertemperatur (24°) jedoch zerfließen. Nach Stehen über Nacht konnten 2.004 mmol H_2 abgepumpt werden. Aus -155° -Bad Diboran zurückkondensiert, VP 6 mm/ -148° (theor. 8 mm).

B_2H_6 : eingesetzt 4.180 mmol

zurück 3.461 mmol

verbraucht 0.719 mmol = 1.438 mmol BH_3 .

Molverhältnis

$$\begin{aligned} HOCH_2CH_2NH_2 : BH_3 : H_2 &= 2.981 : 1.438 : 2.004 = \\ &= \underline{1} : 0.48 : 0.69. \end{aligned}$$

Bis Zimmertemperatur destillierte im HV trotz Pumpens keine Substanz. Beim Erwärmen entwickelte sich langsam ein Gas. Bei 55° heftige H_2 -Entwicklung, ohne dass Substanz destillierte oder sublimierte. Erst bei 70° sublimierte farblose Substanz und schied sich über der Oberfläche des Heizbades an der Bombenrohrwand ab. Das Sublimat war löslich in Benzol, der Rückstand nicht. Beide enthielten Bor und Stickstoff, jedoch keinen Hydridwasserstoff.

Ergebnis: Analog Versuch 1.

Versuch 7: Umsetzung von $HOCH_2CH_2NH_2$ mit $(BH_3)_2$ bei 10° .

1. $HOCH_2CH_2NH_2$: 497.9 mg = 8.170 mmol

2. B_2H_6 : 7.947 mmol

Aminoalkohol in dünne Glasampulle mit Kapillare aufgesaugt, gewogen, in die getrocknete Falle gebracht und evakuiert. Ampulle mit Glaskugel zertrümmert, Diboran aufkondensiert. Bei -78° über Nacht stehen gelassen. Es entstand kein H_2 . Aus -150° -Bad Diboran zurück: 176.7 ml. Eingesetzt: 178.1 ml, nicht zurückerhalten 1.4 ml = 0.79 %. Keine Reaktion. Auf -35° aufgetaut. Keine H_2 -Entwicklung. Diboran aus -150° -Bad zurück. 176.2 ml. Nicht zurückerhalten 1.9 ml = 1.07 % des eingesetzten Diborans. Bis 0° keine Wasserstoffentwicklung. Bei ca. $+5^{\circ}$ begann Druck langsam zu steigen. 12 Tage bei $+10^{\circ}$ umgesetzt. Nach dieser Zeit kein Druckanstieg mehr zu beobachten. Nach Ausfrieren entstandener Wasserstoff abgepumpt: 1.710 mmol. Aus -150° -Bad Diboran zurück. Dampfdruck 6 mm / -149° (theor. 6 mm).

B_2H_6 : eingesetzt	7.947 mmol
zurück	<u>6.264 mmol</u>
verbraucht	1.683 mmol = 3.366 mmol BH_3 .

Molverhältnis

$$HOCH_2CH_2NH_2 : BH_3 : H_2 = 8.170 : 3.366 : 1.710 = \\ \underline{1} : 0.41 : 0.21.$$

Reaktionsprodukt in diesem Falle unlöslich in Benzol, THF und Nitrobenzol. Nicht kristallin. Mit Wasser und Methanol Zersetzung der klebrigen Masse. Auch an der Luft Hydrolyse.

Analyse ohne Einwaage:

1. N: verbraucht 22.35 ml 0.1n H^+

2. B: verbraucht 8.97 ml 0.1n OH^-

$$N : B = 22.35 : 8.97 = \underline{1} : 0.401$$

Das gefundene Atomverhältnis N : B entspricht dem obigen Umsetzungsverhältnis.

Ergebnis: Analyse des Reaktionsprodukts stimmt mit Stoffbilanz überein.

Versuch 8: Umsetzung von $(> \text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{N}<)_x$ mit HCl bei 180° .

Auf den Sublimationsrückstand von Versuch 3 (= 174,5 mg) in einer verschliessbaren Falle 3.001 mmol trockenen Chlorwasserstoff aufkondensiert und den unteren Teil des Gefässes 8 Tage auf 180° geheizt. Anschliessend bei -140° überschüssigen Chlorwasserstoff zurückkondensiert: 0,597 mmol.

Diese 0,597 mmol HCl hatten ein Gewicht von 23,2 mg; daraus ergibt sich das Molekulargewicht zu 38,87 (HCl = 36,47). Zur Analyse das Gas auf Wasser aufkondensiert und Cl^- nach Volhard titriert. Verbrauch 0,1n Ag^+ : 6,31 ml, das ergibt 23,01 mg HCl.

Verbrauch HCl:	eingesetzt	3,001 mmol
	zurück	0,597 mmol
	verbraucht	2,404 mmol

174,5 mg Sublimationsrückstand verbrauchten 2,404 mmol HCl, das heisst, 72,59 mg des Rückstandes reagierten mit 1 mmol HCl. Das Gewicht einer Formeleinheit des Sublimationsrückstandes ist 68,88.

Das Umsetzungsprodukt war unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und nicht flüchtig. Von Alkohol und Wasser wurde es zersetzt. Es war nicht kristallin, obwohl es bei 180° nicht geschmolzen war. Sein Geruch war muffig, beim Stehen an der Luft wurde er stechend (HCl).

Ergebnis: $(> \text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{N}<)_x$ reagiert mit HCl im Molverhältnis 1 : 1.

2. Umsetzung von β -Dimethylamino-äthanol mit Diboran Überschuss).

Die Verbindung $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3)_3$

Versuch 9: Umsetzung von $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ mit Diboran in Äther.

14 g $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ in 150 ml abs. Äther gelöst und bei 0° unter Rühren Diboran eingeleitet. Längere Zeit hindurch nur Nebelbildung über der Lösung, dann Gasentwicklung und Ausfallen farbloser Kristalle zu beobachten, deren Menge rasch zunahm, worauf die Lösung kein Diboran mehr absorbierte. Niederschlag unter Luftausschluss filtriert (es ist günstig, die Lösung vor dem Filtrieren zur Entfernung des gelösten Diborans unter Rückfluss zu kochen), zweimal mit abs. Äther gewaschen und am HV getrocknet. Smp. $84-85^\circ$ (Kofler-Bank). Menge des Niederschlags: 14,9 g.

Analyse:

Einwaage: 192,3 mg. + 3,0 ml 1n H_2SO_4 ; 3^h bei 110° .

1. Wasserstoff: $5.4251 \text{ mmol} = 2.844\% \text{ H}^-$.
2. Stickstoff: vorgelegt $30.00 \text{ ml } 0.1 \text{ n H}^+$
zurück $11.99 \text{ ml } 0.1 \text{ n OH}^-$
verbraucht $18.01 \text{ ml } 0.1 \text{ n H}^+ = 1.801 \text{ mmol N} = 13.12\% \text{ N}$.
3. Bor: verbraucht $23.83 \text{ ml } 0.1 \text{ n OH}^- = 2.383 \text{ mmol B} = 13.41\% \text{ B}$.

$$\begin{aligned} \text{H}^- : \text{B} : \text{N} &= 5.425 : 2.383 : 1.801 = \\ &= 9.039 : 3.970 : 3. \end{aligned}$$

Berechnet für $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3)_3$: $2.864\% \text{ H}^-$
 $13.267\% \text{ N}$
 $13.664\% \text{ B}$

$$\text{H}^- : \text{B} : \text{N} = 9 : 4 : \underline{3}.$$

Molekulargewicht:

Einwaage: 21.8 g Benzol ; 26.7 mg Substanz ; $\Delta T = -0.020^\circ$.
MG = 312.3 ; berechnet: 316.748 .

Die Substanz ist umzukristallisieren aus sehr viel Äther oder aus wenig Benzol.
Ausbeute, bezogen auf Dimethylamino-äthanol: 89.9% . IR-Spektrum: Nr. 4

Ergebnis: Überschüssiges Diboran setzt sich mit $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ in Äther bei 0°
gemäss $2 (\text{BH}_3)_2 + 3 \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \rightarrow \text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3)_2$
 $+ 3 \text{H}_2$ um.

Versuch 10: Umsetzung von $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ mit Diboran ohne Lösungsmittel.

Versuch 10a

1. $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$: $291.4 \text{ mg} = 3.2691 \text{ mmol}$
2. B_2H_6 : 2.7679 mmol

In Bombenrohr beide Substanzen einkondensiert und abgeschmolzen. Nach zwei Monaten bei Zimmertemperatur (höchstens 28°) am HV geöffnet.

Entstandener Wasserstoff: 3.3505 mmol .

Aus -150° -Bad Diboran-Überschuss zurück (VP $184 \text{ mm}/-112^\circ$).

B_2H_6 : eingesetzt 2.7679 mmol
zurück 0.5252 mmol

verbraucht $2.2427 \text{ mmol} = 4.4854 \text{ mmol BH}_3$.

Umsatz:

$$\begin{aligned} \text{BH}_3 : \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 : \text{H}_2 &= 4.485 : 3.269 : 3.351 = \\ &= 4.116 : \underline{3} : 3.075. \end{aligned}$$

Schmelzpunkt im Bombenrohr $+89^\circ$.

Versuch 10 b

1. $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$: 196,4 mg = 2,2033 mmol

2. B_2H_6 : 2,2917 mmol

Wie bei Versuch 10 a verfahren, nur Reaktionszeit 6,5 Monate.

Entstandener Wasserstoff: 2,3250 mmol.

Diboran zurück: VP 189 mm / -111°

B_2H_6 : eingesetzt 2,2917 mmol

zurück 0,8048 mmol

verbraucht 1,4869 mmol = 2,9738 mmol BH_3 .

Umsatz:

$$\begin{aligned}\text{BH}_3 : \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 : \text{H}_2 &= 2,974 : 2,203 : 2,325 = \\ &= 4,049 : \underline{3} : 3,166.\end{aligned}$$

Schmelzpunkt im Bombenrohr 79°. Umkristallisiert aus viel Äther Smp. 84°.

Mischschmelzpunkt mit $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3)_3$ von Versuch 9 : 83-84°.

Ergebnis: Auch bei Abwesenheit eines Lösungsmittels reagiert überschüssiges Diboran mit $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ wie in Versuch 9.

Versuch 11: Hydrolyse von $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3)_3$ mit Wasser.

Analyse-Versuch durch Auflösen in Wasser von Zimmertemperatur. Lösung nicht alkalisch, Stickstoff also so nicht bestimmbar. Nach Zusatz von Mannit Bor bestimmt:

a) Einwaage: 235,2 mg

Verbrauch $0,1n \text{ OH}^-$: 7,50 ml = 3,45% B.

b) Einwaage: 76,7 mg

Verbrauch $0,1n \text{ OH}^-$: 2,393 ml = 3,38% B.

Bor berechnet für $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3)_3$: 13,664 %

$$13,664 : 4 = 3,416\%.$$

Ergebnis: Bei der Hydrolyse von $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3)_3$ mit Wasser werden nur die B-O-, nicht aber die B-N-Bindungen hydrolysiert:
 $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3)_3 + 3 \text{HOH} \longrightarrow \text{B}(\text{OH})_3 + 3 \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3.$

Versuch 12: Umsetzung von $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3)_3$ mit Methanol.

Über $\text{Mg}(\text{OMe})_2$ absolutierter Methylalkohol aus -35°-Bad durch -78°-Bad zweimal fraktioniert. Inhalt der -78°-Falle VP 30,4 mm/0° (theor. 30,0 mm).

1264.8 mg = 4.086 mmol $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3)_3$ in Falle eingewogen und nach Evakuieren 380.5 mg = 11.875 mmol MeOH aufkondensiert. Auf Zimmertemperatur aufgetaut über Nacht stehen gelassen. Es bildete sich eine klare Lösung. Aus -30° -Bad MeOH abfraktioniert, da kein H_2 entstanden war. Zurückkondensierte Menge: 240.6 mg = 7.509 mmol. Reinheit: VP 35.5 mm/ 0° (theor. 30.0 mm). Die Flüssigkeit enthielt kein Bor (Flammenfärbung). Demnach bei -30° nicht zurückerhalten: 11.875 mmol

-7.509 mmol

4.366 mmol.

$\text{MeOH} : \text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3)_3 = 4.366 : 4.086 = 1.069 : 1.$

Anschliessend bei Zimmertemperatur flüchtige Substanz in die HV-Apparatur übergeführt. Ohne Reinigung VP 31.8 mm/ 0° (MeOH 30.0 mm). Menge 140.1 mg = 4.372 mmol MeOH.

MeOH: bei -30° zurück: 7.509 mmol

bei ZT zurück: 4.372 mmol

11.881 mmol, einges. 11.875.

Ergebnis: Bei Zimmertemperatur keine Reaktion zwischen $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3)_3$ und MeOH, bei -30° Anzeichen einer 1:1-Addukt-Bildung.

Versuch 13: Pyrolyse von $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3)_3$ bei 200° im geschlossenen Rohr.

866.9 mg = 2.8005 mmol $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3)_3$ in Bombenrohr von ca. 40 ml Inhalt nach Evakuieren eingeschmolzen und für 5h auf 200° erhitzt. Danach im Rohr klare, bei 100° noch leicht bewegliche Flüssigkeit, die beim Stehen über Nacht bei Zimmertemperatur vollkommen kristallisierte. Beim Öffnen des Rohres am HV eine kleine, nicht bestimmbare Menge eines nicht kondensierbaren Gases, wohl H_2 (weniger als 0,02 mmol). Rohrinhalt unter Äther zerstossen, filtriert, mit Äther gewaschen und getrocknet; Smp. $83-84^\circ$, Misch-Smp. mit Ausgangssubstanz 84° .

Ergebnis: $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_3 \cdot \text{BH}_3)_3$ verändert sich bei 5stündigem Erhitzen auf 200° im geschlossenen Rohr praktisch nicht.

Versuch 14: Pyrolyse von $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3)_3$ bei 210° an der Gassammel-pumpe.

1118.9 mg = 3.6146 mmol $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$ in eine Falle eingewogen und im siedenden Wasserbad erhitzt. Die Substanz schmolz bei 86° und begann bei 90° H_2 zu entwickeln. Nach 1^h war die H_2 -Entwicklung beendet. Entstanden waren

$$0.9641 \text{ mmol } H_2.$$

Darauf im Ölbad 3^h lang auf 210° erhitzt, wobei weiterer Wasserstoff entstand:

$$4.9756 \text{ mmol } H_2.$$

Keine weitere H_2 -Entwicklung. Die Molverhältnisse Substanz : H_2 :

$$\text{bei } 90^\circ \quad 3.6146 : 0.9641 = 3.749 : \underline{1} = \underline{1} : 0.267.$$

$$\text{zwischen } 90 \text{ und } 210^\circ \quad 3.6146 : 4.9756 = 0.727 : \underline{1} = \underline{1} : 1.376.$$

$$\text{Gesamt} \quad 3.6146 : 5.9397 = 0.609 : \underline{1} = \underline{1} : 1.643.$$

Während des Erhitzens unter gleichzeitigem Abpumpen des entwickelten Wasserstoffs war eine Flüssigkeit in die mit fl. Luft gekühlte vorgeschaltete Falle destilliert, an den oberen Teil der Falle waren farblose Kristalle sublimiert, während eine zähe, nicht abfließende Masse sich an der Wand des Reaktionsgefäßes abgeschieden hatte. Am Boden der Falle hatte sich eine voluminöse, harte, farblose Festsubstanz gebildet.

a) Die in die Schutzfalle destillierte Substanz:

Aus 0° durch -78° und fl. Luft fraktioniert. Luftfalle leer. Inhalt der -78° -Falle aus -20° durch -40° und -78° noch einmal fraktioniert: gesamte Substanz in -78° kondensiert. Aus -50° einen Teil des Kondensats in -78° -Falle destilliert: beide Fraktionen hatten VP 3.3 mm / $+20.9^\circ$. Smp. der wieder vereinigten Fraktionen $+18.5$ - 19.5° in der Falle.

Analyse:

$$\text{Einwaage: } 113.7 \text{ mg; } + 1.79 \text{ ml } 1n \text{ } H_2SO_4, 4^h \text{ bei } 110^\circ.$$

$$1. \text{ Wasserstoff: } 3.8138 \text{ mmol } H_2 = 3.38\% \text{ } H^-.$$

$$2. \text{ Stickstoff: vorgelegt } 17.90 \text{ ml } 0.1n \text{ } H^+ \\ \text{zurück } \underline{5.08 \text{ ml } 0.1n \text{ } OH^-}$$

$$\text{verbraucht } 12.82 \text{ ml } 0.1n \text{ } H^+ = 1.282 \text{ mmol } N = 15.80\% \text{ } N.$$

$$3. \text{ Bor: verbraucht } 12.625 \text{ ml } 0.1n \text{ } OH^- = 1.263 \text{ mmol } B = 12.02\% \text{ } B.$$

$$H^- : B : N = 3.814 : 1.263 : 1.282 = 2.975 : 0.985 : \underline{1}.$$

Für $CH_3CH_2NMe_2 \cdot BH_3$ sind die berechneten Werte: $3.477\% \text{ } H^-$,
 $16.104\% \text{ } N$,
 $12.439\% \text{ } B$.

b) Die sublimierte Substanz:

Sehr hydrolyseempfindlich, zersetzte sich an der Luft unter Erhitzen, beim Auf-tropfen von Wasser siedete dieses auf und es bildeten sich weisse Nebel. Smp. 63-65°.

Analyse ohne Bestimmung des Hydridwasserstoffs:

Einwaage: 88,0 mg;

+ Wasser, Zimmertemperatur.

1. N: verbraucht 7,361 ml 0.1n H^+ = 11,72% N.

2. B: verbraucht 8,02 ml 0.1n OH^- = 9,86% B.

$$N : B = 7,36 : 8,02 = \underline{1} : 1,09.$$

c) Der harte, weisse Rückstand im Reaktionsgefäss enthielt Bor und schmolz nicht bis 350°.

Ergebnis: Bei der Pyrolyse von $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$ (210°, laufendes Ab-pumpen der flüchtigen Pyrolyseprodukte) entstehen ausser Wasserstoff vier ver-schiedene Substanzen, von denen eine die Verbindung $CH_3CH_2NMe_2 \cdot BH_3$ zu sein scheint.

3. Umsetzung von β -Dimethylamino-äthanol mit Diboran (Unterschuss).

Die Verbindung $HOCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3$

Versuch 15: Umsetzung von $HOCH_2CH_2NMe_2$ mit $(BH_3)_2$ in Äther.

17,4g $HOCH_2CH_2NMe_2$ in 125 ml abs. Äther gelöst und bei 0° unter Rühren so lange B_2H_6 eingeleitet, bis beginnende H_2 -Entwicklung zu beobachten war. Die geringe Menge ausgefallener Festschubstanz (1,9g) abfiltriert und Ätherlösung auf -78° gekühlt. Es fiel keine kristalline Substanz aus, nur eine schmierige Masse setzte sich am Kolbenboden ab. Daher Äther unter Normaldruck abdestilliert. Der Rückstand war ein leicht gelb gefärbtes Öl. Dieses am HV von Resten Äther befreit, wobei bei Zimmertemperatur auch überschüssiger Aminoalkohol abdestil-lierte. Anschliessend am HV aus einem Ölbad von 70-78° langsam destilliert, Sdp. der übergehenden Flüssigkeit 64°/2,5 mm. Die Destillation war begleitet von H_2 -Entwicklung, daher auch der Druck von 2,5 mm. Die übergegangene Flüssigkeit hatte einen Smp. von +13,2° und liess sich jetzt leicht aus Äther umkristallisieren; beim Kühlen der gesättigten ätherischen Lösung mit Trocken-eis bildeten sich harte, nadelförmige Kristalle, Smp. +14,6-14,8°. Brechungsindex der Flüssigkeit $n_D^{16} = 1,4554$.

Analyse:

Einwaage: 92,1 mg;

+ 2 ml 1n H_2SO_4 , 1^h bei 110°.

1. Wasserstoff: 2,6651 mmol = 2,917% H^- .

2. Stickstoff: vorgelegt 20.00 ml 0.1n H⁺
zurück 10.913 ml 0.1n OH⁻
verbraucht 9.087 ml 0.1n H⁺ = 0.9087 mmol N = 13.82% N.

3. Bor: verbraucht 8.921 ml 0.1n OH⁻ = 0.8921 mmol B = 10.48% B.

H : N : B = 2.665 : 0.909 : 0.892 = 2.988 : 1.019 : 1.

Berechnet für HOCH₂CH₂NMe₂·BH₃: 2.936% H⁺,
13.602% N,
10.507% B.

Molekulargewicht:

Einwaage: 21.8 g Benzol, 53.4 mg Substanz, ΔT = -0.1224°.

MG = 102.1; berechnet 102.984.

IR-Spektrum dieser Substanz ist Spektrum Nr. 3. Ausbeute: ca. 1 g = 5%, bezogen auf eingesetzten Aminoalkohol.

Der Destillationsrückstand:

Schmelzpunkt nach Umkristallisieren aus Benzol und Waschen mit Äther 84-85°.

Analyse:

Einwaage: 110.6 mg; gelöst in Wasser, Raumtemp.

Nach Zusatz von Mannit Verbrauch 0.1n OH⁻ 3.394 ml = 3.32% B.

Mischschmelzpunkt mit B(OCH₂CH₂NMe₂·BH₃)₃: 83-84°.

1/4 % B berechnet für B(OCH₂CH₂NMe₂·BH₃)₃: 3.416%.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von HOCH₂CH₂NMe₂ mit (BH₃)₂ in Äther wird primär HOCH₂CH₂NMe₂·BH₃ gebildet, das bei der Destillation grossenteils unter H₂-Entwicklung in B(OCH₂CH₂NMe₂·BH₃)₃ und HOCH₂CH₂NMe₂ übergeht.

Versuch 16: Umsetzung von HOCH₂CH₂NMe₂ mit (BH₃)₂ in Petroläther.

In eine Lösung von Dimethylamino-äthanol in abs. Petroläther (40-80°) bei Zimmertemperatur B₂H₆ eingeleitet, bis die Lösung sich trübte. Keine Gasentwicklung zu beobachten. Nach Abstellen der Rührung trennte sich die Lösung in 2 Schichten. Die untere am HV bei Zimmertemperatur vom Lösungsmittel befreit, wobei auch nicht umgesetzter Aminoalkohol abdestillierte und sich das Volumen der Lösung um 75% verringerte. Rückstand aus einem Bad von 65° am HV destilliert. Sdp. 58°/1.5 mm. Während der Destillation Wasserstoffentwicklung.

Ergebnis: Analog Versuch 15.

Versuch 17: Hydrolyse von $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3)_3$ mit Natronlauge.

2,494.2 mg = 8.0575 mmol $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3)_3$ in 10 ml 1n NaOH gelöst und bei Zimmertemperatur über Nacht stengelassen. Dann die Lösung mit 300 ml Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung 1 Tag über CaCl_2 getrocknet. Nach dem Filtrieren der Äther unter vermindertem Druck abdestilliert, der letzte Rest am HV entfernt. VP der am HV abdestillierten Flüssigkeit 183 mm/0° (Äther 183 mm/0°).

Der Rückstand war leicht gelb gefärbt und bei -10° noch fest. Beim Erwärmen ab 60° H_2 -Entwicklung. Aus einem Bad von 94° destilliert, Sdp. 64°/2.5 mm. Die übergegangene Substanz war bei Zimmertemperatur eine wasserklare, die Glaswand nicht benetzende Flüssigkeit.

Analyse:

Einwaage: 78.7 mg; + 1.0 ml 1n H_2SO_4 , 3h bei 110°.

1. Wasserstoff; 2,2242 mmol H_2 = 2.8488% H^- .

2. Stickstoff; vorgelegt 10.00 ml 0.1n H^+
zurück 2.623 ml 0.1n OH^-

verbraucht 7.377 ml 0.1n H^+ = 0.7377 mmol N = 13.13% N.

3. Bor; verbraucht 7.219 ml 0.1n OH^- = 0.7219 mmol B = 9.93% B.

$\text{H}^- : \text{B} : \text{N} = 2.224 : 0.722 : 0.738 = 3.015 : 0.979 : \underline{1}$.

Molekulargewicht:

Einwaage: 21.8 g Benzol; 78.7 mg Substanz, $\Delta T = 0.1845^\circ$.

MG = 99.79.

Die für $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3$ berechneten Werte siehe Versuch 15, Seite 55.

Ausbeute an $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3$ ca. 250 mg = 10%, bezogen auf $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3)_3$.

Destillationsrückstand unter Äther zerkleinern, filtriert, getrocknet. Smp. 82-83°; Misch-Smp. mit $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3)_3$ 82-83°.

Menge: mehr als 0.5 g.

Bei der Destillation des Borazans in einer vorgeschalteten, mit fl. Luft gekühlten Falle kondensierte Substanz fraktioniert aus 0° durch -20°, -78° und fl. Luft. 0°-, -20°- und Luft-Falle leer. In -78° grössere Menge Flüssigkeit, VP 2.2 mm/0° und 6.4 mm/19.1°. Obwohl die Flüssigkeit eine -20°-Falle passiert hatte, nur unter Pumpen zu bewegen. Da Menge ausreichend, aus HV-Apparatur entnommen und unter Normaldruck destilliert. Sdp. 133.5°/709 mm ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$, Sdp. 132.8-133°/715 mm; VP 10 mm bei 20°).

Analyse:

Einwaage: 310.2 mg.

Verbrauch $0.1n\ H^+ = 33.645\ ml = 15.19\% N.$

Berechnet für $HOCH_2CH_2NMe_2$: 15.715%. (Fehler: 3.3%).

IR-Spektrum identisch mit dem von $HOCH_2CH_2NMe_2$.

Ergebnis: Bei der Hydrolyse von $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$ mit $1n$ Natronlauge bildet sich $HOCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3$, das sich bei der Destillation grossenteils wie bei Versuch 15 zersetzt.

Versuch 18: Pyrolyse von $HOCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3$ im Bombenrohr bei 110° .

97.5 mg = 0.9467 mmol $HOCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3$ in Ampulle aufgesaugt und in Bombenrohr übergeführt. Nach Evakuieren und Abschmelzen 2^h auf 110° erhitzt. Nach Öffnen am HV entstandener Wasserstoff gemessen:

0.9551 mmol H_2 .

Molverhältnis

$HOCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3 : H_2 = 0.9467 : 0.9551 = \underline{1} : 1.009.$

Rückstand im Rohr schmolz zwischen 35 und 37° . Da bis Zimmertemperatur aus dem Bombenrohr nichts abdestillierte, Rohrinhalt mit Benzol herausgelöst und nach Einengen der Lösung zur Kristallisation über Nacht stehengelassen. Nach Abfiltrieren der ausgefallenen Kristalle und Waschen mit Äther nach Trocknen am HV; Smp. 84° ; Misch-Smp. mit $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$ $83-84^\circ$.

Ergebnis: Bei der Pyrolyse von $HOCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3$ (110° , Bombenrohr) entsteht 1 Mol H_2 . Statt der dabei primär zu erwartenden Verbindung $H_2BOCH_2CH_2NMe_2$ tritt die Verbindung $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$ auf.

Versuch 19: Pyrolyse von $HOCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3$ im Bombenrohr bei 96° .

Wie bei Versuch 18 658.8 mg = 6.6593 mmol Borazan 5^h bei 96° pyrolysiert.

Entstandener Wasserstoff: 6.1962 mmol H_2 .

Molverhältnis

$HOCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3 : H_2 = 6.6593 : 6.1962 = 1.075 : \underline{1}.$

Smp. der Substanz im Bombenrohr 37° . Mit 100 ml abs. Äther Gesamtmenge aus Bombenrohr herausgelöst. Ätherlösung eingengt, bis Kristallisation begann, dann zur vollkommenen Abscheidung über Nacht stehengelassen. Nach Filtrieren und Trocknen am HV hatte die Substanz einen Smp. von $82-83^\circ$; Misch-Smp. mit $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$ 82° .

Von der ätherischen Lösung Äther am HV abdestilliert: VP = 182 mm/0° (Äther 183 mm/0°). Als Rückstand blieb eine geringe Menge eines farblosen Öls. Ohne weitere Reinigung dieses analysiert.

Analyse:

Einwaage: 72.9 mg; + 2.0 ml 1n H₂SO₄, 3^h bei 110°.

1. Hydridwasserstoff: 0.

2. Stickstoff: vorgelegt 20.00 ml 0.1n H⁺
zurück 11.99 ml 0.1n OH⁻

verbraucht 8.01 ml 0.1n H⁺ = 15.391% N.

3. Bor: verbraucht 2.633 ml 0.1n OH⁻ = 3.908% B.

N : B = 8.01 : 2.63 = 3.04 : 1.

Berechnet für B(OCH₂CH₂NMe₂)₃: 15.269% N und 3.931% B.

Ergebnis: Bei der Pyrolyse von HOCH₂CH₂NMe₂ · BH₃ entsteht unter Entwicklung von 1 Mol H₂ ausser B(OCH₂CH₂NMe₂ · BH₃)₃ die Verbindung B(OCH₂CH₂NMe₂)₃.

Versuch 20: Pyrolyse von HOCH₂CH₂NMe₂ · BH₃ im Bombenrohr bei 85°.

Wie bei Versuch 18 651.0 mg = 6.3213 mmol Borazan 4^h bei 85° pyrolysiert.

Entstandener Wasserstoff: 5.8978 mmol H₂.

Molverhältnis

HOCH₂CH₂NMe₂ · BH₃ : H₂ = 6.3213 : 5.8978 = 1.072 : 1.

Rohrinhalt schmolz bei 35°. Substanz in 80 ml abs. Äther unter Erwärmen gelöst und in Kolben übergeführt, um gebildetes B(OCH₂CH₂NMe₂)₃ durch Destillation am HV quantitativ zu erfassen. Durch Bruch des Sublimationsfingers gesamte Substanz verloren.

Versuch 21: Pyrolyse von HOCH₂CH₂NMe₂ · BH₃ im Bombenrohr bei 110°.

Wie bei Versuch 18 1363.6 mg = 13.241 mmol Borazan in Bombenrohr eingebracht und 8^h bei 110° pyrolysiert.

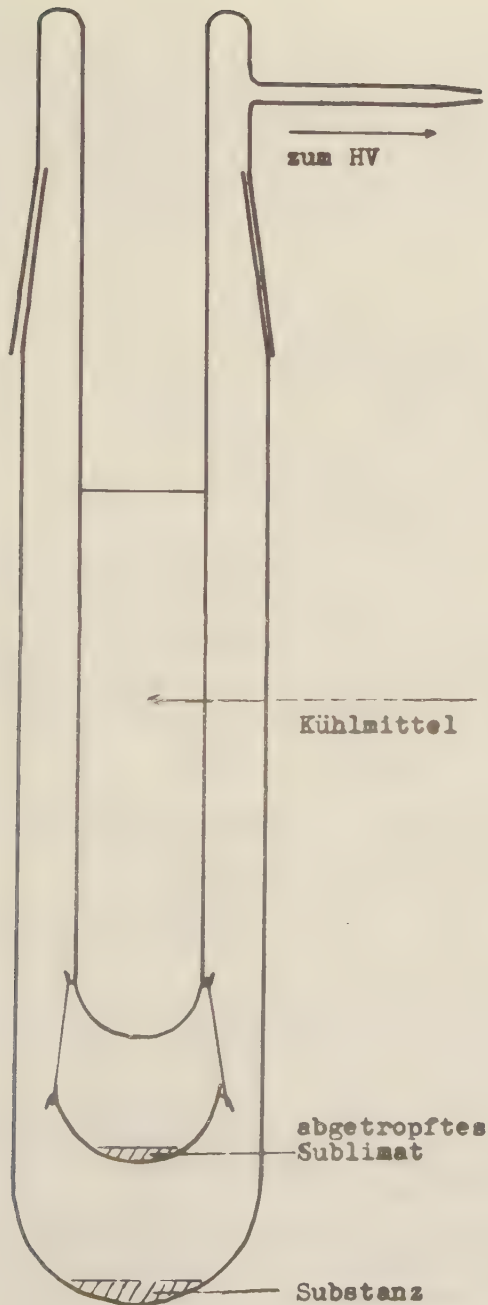
Entstandener Wasserstoff: 13.0712 mmol H₂.

Molverhältnis

HOCH₂CH₂NMe₂ · BH₃ : H₂ = 13.241 : 13.071 = 1.013 : 1.

Smp. des Rohrinhalts 34-36°.

Bombenrohr mit Stickstoff gefüllt, unterer Teil abgesprengt und in Sublimationsfinger gebracht (Siehe beigegefügte Skizze). Darüber eine kleine Schale von



bekanntem Gewicht befestigt. Kühlfinger auf -35 bis -45° gekühlt. Nach Evakuieren Fallenunterteil auf 84° erhitzen. Bei dieser Temperatur destillierte eine wasserklare Flüssigkeit, die sich am Kühlfinger kondensierte und in die gewogene Schale abtropfte. Nach 4^h kein Rückfluss mehr zu beobachten. Heizung abgestellt, Sublimationsfinger mit Stickstoff gefüllt, die Schale in Wägegläschen zurückgewogen. Aus der Differenz Gewicht der destillierten Flüssigkeit: 421.9 mg. Das sind, wenn die Substanz $B(OCH_2CH_2NMe_2)_3$ ist, 1.533 mmol. Daraus Molverhältnis

$$HOCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3 : B(OCH_2CH_2NMe_2)_3 = 13.241 : 1.533 = 8.638 : \underline{1} = \underline{9} : 1.042.$$

Analyse der destillierten Flüssigkeit:

Einwaage: 154.4 mg in Wasser gelöst.

1. Stickstoff: verbraucht 16.87 ml 0.1n H^+ = 15.31 % N.

2. Bor: verbraucht 5.59 ml 0.1n OH^- = 3.917 % B.

$$N : B = 16.87 : 5.59 = 3.02 : \underline{1}.$$

Berechnet für $B(OCH_2CH_2NMe_2)_3$: 15.269 % N und 3.932 % B.

Die nicht destillierte Substanz kristallisierte über Nacht. In Benzol unter Erwärmen gelöst, filtriert und zur Kristallisation stengelassen. Nach Filtrieren, Waschen mit Äther und Trocknen am HV Smp. $82-83^{\circ}$, Misch-Smp. mit $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$ $84-85^{\circ}$.

Analyse:

Einwaage 168.5 mg; + 2.01 ml 1n H_2SO_4 , 3^h bei 110° .

1. Wasserstoff: 4.7428 mmol H_2 = 2.837 % H^- .

2. Stickstoff: vorgelegt 20.10 ml 0.1n H^+
zurück 4.29 ml 0.1n OH^-

verbraucht 15.81 ml 0.1n H^+ = 1.581 mmol N = 13.143 % N.

3. Bor verbraucht 21.064 ml 0.1n OH^- = 2.106 mmol B = 13.526 % B.

$$H^- : B : N = 4.743 : 2.106 : 1.581 = 9.00 : 3.997 : 3.$$

Die für $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$ berechneten Werte vgl. Versuch 9, Seite 50
Das von der Substanz aufgenommene IR-Spektrum war identisch mit dem von $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$, Spektrum Nr. 4.

Ergebnis: Bei der Pyrolyse von $HOCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3$ entstehen gemäss
 $9 HOCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3 \rightarrow 2 B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3 +$
 $+ B(OCH_2CH_2NMe_2)_3 + 9 H_2$ die beiden Verbindungen
 $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$ und $B(OCH_2CH_2NMe_2)_3$.

Versuch 22: Pyrolyse von $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3$ in siedendem Toluol.

11.5 g nicht destilliertes Borazan in 200 ml abs. Toluol gelöst und die Lösung 9^h unter Rückfluss gekocht. Von der Lösung anschliessend ca. 150 ml Toluol unter vermindertem Druck abdestilliert, wobei sich in der Lösung ein farbloser Niederschlag bildete. Nach Abkühlen filtriert. Smp. des Niederschlags 73-78°. Aus Benzol umkristallisiert, mit Äther gewaschen und getrocknet. Smp. 83-84°, Misch-Smp. mit $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3)_3$: 84°.

Von der Lösung in Mikroapparatur Toluol abdestilliert (Sdp. 80-110°). Zurück blieb gelbes Öl, das beim Anlegen des Wasserstrahlvakuum nach Abkühlen heftig zu schäumen begann und dann als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 151-155°/16 mm übergang. Da das Destillat sich rasch wieder gelb färbte, Destillation wiederholt. Nach geringem Vorlauf destillierte eine klare Flüssigkeit vom Sdp. 152-153°/16 mm, ohne zu schäumen.

Analyse:

Einwaage: 176.6 mg; + 3.0 ml 1n H_2SO_4 , 3^h bei 110°.

1. Wasserstoff: 0.

2. Stickstoff: vorgelegt 30.00 ml 0.1n H^+
zurück 10.34 ml 0.1n OH^-

verbraucht 19.66 ml 0.1n H^+ = 15.59% N.

3. Bor: verbraucht 6.40 ml 0.1n OH^- = 3.92% B.

$$\text{N} : \text{B} = 19.66 : 6.40 = 3.07 : 1.$$

Berechnet für $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3$: 15.269% N und 3.932% B.

Ergebnis: Die Pyrolyse von $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3$ in siedendem Toluol führt zu den gleichen Pyrolyseprodukten wie im Bombenrohr (Versuch 21).

4. Die Verbindung $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3$

Versuch 23: Umsetzung von $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ mit $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$.

47 g Tri-n-propylborat und 88 g Dimethylamino-äthanol in einem 250 ml Kolben 3^h in einem Ölbad von 140° unter Rückfluss erhitzt. Bei der Destillation über eine Widmer-Spirale gingen zuerst 37 g n-Propanol, Sdp. 95.5-96° über. Nach Anlegen des Wasserstrahlvakuum wurde eine Fraktion von 32 g vom Sdp. 39-41°/17 mm erhalten, die aus geringen Mengen n-Propanol und überschüssigem Dimethylamino-äthanol bestand. Beim weiteren Erhitzen des Ölbad bis auf 160° begann der Kolbeninhalt stark zu schäumen, nach einem geringen Vorlauf vom Sdp. 148-150.5°/12 mm destillierte der Ester $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3$ konstant und ohne zu schäumen bei 151.2-151.7°/12 mm über.

Analyse:

Einwaage: 182.0 mg.

Verbrauch 0.1n H^+ : 19.66 ml = 15.13% N.

Verbrauch 0.1n OH^- : 6.54 ml = 3.89% B.

$$N : B = 19.66 : 6.54 = 3.007 : 1.$$

Berechnet für $B(OCH_2CH_2NMe_2)_3$: 15.269% N und 3.932% B.

Molekulargewicht:

Einwaage: 21.75 g Benzol, 218.6 mg Substanz; $\Delta T = -0.190^\circ$.

MG = 269.8; berechnet 275.216.

$B(OCH_2CH_2NMe_2)_3$ hat einen Smp. von -43° ; $n_D^{18} = 1.4394$. IR-Spektrum Nr. 5.

Ausbeute: 61 g = 88.7%, bezogen auf $B(OC_3H_7)_3$.

Ergebnis: Aus $B(OCH_2CH_2CH_3)_3$ und $HOCH_2CH_2NMe_2$ bildet sich gemäss
 $B(OCH_2CH_2CH_3)_3 + 3 HOCH_2CH_2NMe_2 \rightarrow B(OCH_2CH_2NMe_2)_3 +$
 $+ 3 HOCH_2CH_2CH_3$ der Ester $B(OCH_2CH_2NMe_2)_3$.

Versuch 24: Umsetzung von $B(OCH_2CH_2CH_3)_3$ mit $HOCH_2CH_2NHMe$.

47 g $B(OPr)_3$ wurden mit 68 g $HOCH_2CH_2NHMe$ 3^h auf dem Ölbad (140°) unter Rückfluss gekocht. Bei der Destillation ging unter Normaldruck zwischen 95 und 105° der entstandene Propylalkohol über. Nach Anlegen des Wasserstrahlvakuum destillierte nach einem geringen Vorlauf der gesuchte Ester konstant und ohne zu schäumen bei $109^\circ/11$ mm über. $n_D^{21,1} = 1.4680$.

Analyse der farblosen Flüssigkeit:

Einwaage: 2293.5 mg; in Wasser lösen.

Verbrauch 0.1n H^+ 58.28 ml = 18.21% N.

Verbrauch 0.1n OH^- 19.43 ml = 4.69% B.

$$N : B = 58.28 : 19.43 = 3.00 : 1.$$

Berechnet für $B(OCH_2CH_2NHMe)_3$: 18.025% N und 4.641% B.

Molekulargewicht:

Einwaage: 21.7 g Benzol, 93.9 mg Substanz; $\Delta T = -0.096^\circ$.

MG = 229.9; berechnet 233.135.

Ergebnis: $B(OCH_2CH_2CH_3)_3$ lässt sich gemäss $B(OCH_2CH_2CH_3)_3 +$
 $+ 3 HOCH_2CH_2NHMe \rightarrow B(OCH_2CH_2NHMe)_3 + 3 HOCH_2CH_2CH_3$
zu $B(OCH_2CH_2NHMe)_3$ umestern.

Versuch 25: Umsetzung von $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3$ mit Diboran in Äther.

In 250 ml-Kolben 30 g $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3$ (Sdp. $154-155.5^\circ/14$ mm) in 150 ml abs. Äther gelöst und bei 0° 3^{h} lang kräftiger B_2H_6 -Strom durchgeleitet. Nach Abdestillieren des Äthers (Sdp. 33°) starkes Schäumen der Lösung. Nach geringem Vorlauf ging bei $144.5-146.5^\circ/11$ mm farblose Flüssigkeit über (27 g).

Analyse:

Einwaage: 265,9 mg; in Wasser gelöst
Verbrauch 0.1N H^+ 28.91 ml = 15.23 % N.
Verbrauch 0.1N OH^- 9.59 ml = 3.90 % B.

Berechnet für Ausgangssubstanz: 15.269% N und 3.932% B.

27 g $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3$ = 90% der eingesetzten Menge.

Ergebnis: $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3$ bleibt bei Einwirkung von überschüssigem $(\text{BH}_3)_2$ in Äther unverändert und geht nicht in $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BH}_3)_3$ über.

Versuch 26: Umsetzung von $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3$ mit Diboran im Bombenrohr.

1. $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3$: 442.3 mg = 1.607 mmol.
2. B_2H_6 : 5.474 mmol.

Ester aus Ampulle in Bombenrohr eingetropft, ausgefroren, evakuiert, B_2H_6 aufkondensiert und abgeschmolzen. Beim Auftauen auf Zimmertemperatur Reaktion unter Erwärmung und Bildung eines weissen Festkörpers. Nach Erhitzen auf 80° für 14^{h} Rohr am HV geöffnet und entstandener Wasserstoff gemessen:

2.0099 mmol H_2 .

Aus -140° -Bad überschüssiges Diboran zurück:

2.1152 mmol B_2H_6 zurück.

Diboran-Verbrauch: $5.4674 - 2.1152 = 3.3522$ mmol $\text{B}_2\text{H}_6 = 6.7044$ mmol BH_3 .

Molverhältnis:

$$\begin{aligned}\text{BH}_3 : \text{H}_2 : \text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3 &= 6.704 : 2.010 : 1.607 = \\ &= 4.172 : 1.251 : \underline{1}.\end{aligned}$$

$$\text{BH}_3 : \text{H}_2 = 6.704 : 2.010 = 3.336 : \underline{1}$$

Aus dem Bombenrohr alles bei Zimmertemperatur Flüchtige abdestilliert, dabei geringe Gasentwicklung. Im Rohr blieb neben einer weissen Festsubstanz eine

geringe Menge einer sublimierbaren Substanz zurück.

Die in die HV-Apparatur destillierte Substanz fraktioniert aus Falle von Zimmertemperatur durch 0° , -25° , -42° , -78° und fl. Luft. Nur die Falle von -25° enthielt Substanz. Smp. $+18^{\circ}$.

Analyse der Substanz vom Smp. $+18^{\circ}$:

Einwaage: 116.6 mg: +3.0 ml 1n H_2SO_4 , 2^h bei 110° .

1. Wasserstoff: 2.0704 mmol. Nach Abmessen dieser H_2 -Menge brach Sprengelpumpe, so dass der H^- -Wert nicht erfasst werden konnte.
2. Stickstoff: vorgelegt 30.00 ml 0.1n H^+
zurück 17.78 ml 0.1n OH^-
verbraucht 12.22 ml 0.1n H^+ = 1.222 mmol N = 14.68% N.
3. Bor verbraucht 11.04 ml 0.1n OH^- = 1.104 mmol B = 10.25% B.

$$H^- : N : B = >2.07 : 1.22 : 1.10 = >1.88 : 1.11 : \underline{1}.$$

Ergebnis: Die Umsetzung von $B(OCH_2CH_2NMe_2)_3$ mit überschüssigem $(BH_3)_2$ im Bombenrohr bei 80° verläuft unter H_2 -Abspaltung unübersichtlich. Eines der Produkte scheint $CH_3CH_2NMe_2 \cdot BH_3$ zu sein (vgl. Versuch 14).

Versuch 27: Umsetzung von $B(OCH_2CH_2NMe_2)_3$ mit Borfluorid im Bombenrohr.

1. $B(OCH_2CH_2NMe_2)_3$: 282.8 mg = 1.0275 mmol
2. B_2H_6 : 7.651 mmol.

Wie bei Versuch 26 Ester eingebracht, BF_3 aufkondensiert, Bombenrohr abgeschmolzen und 15^h auf 110° gehalten. Nach Öffnen des Rohres aus -145° -Bad überschüssiges BF_3 abdestilliert, VP 82.0 mm / -126° (Lit. 87.2 mm / -125.2°).

BF_3 : eingesetzt 7.651 mmol
zurück 2.435 mmol
verbraucht 5.216 mmol

Molverhältnis

$$BF_3 : B(OCH_2CH_2NMe_2)_3 = 5.216 : 1.028 = 5.076 : \underline{1}.$$

Ergebnis: Die Umsetzung von $B(OCH_2CH_2NMe_2)_3$ mit BF_3 erfolgt offenbar gemäss $B(OCH_2CH_2NMe_2)_3 + 5 BF_3 \longrightarrow 3 F_2BOCH_2CH_2NMe_2 \cdot BF_3$.

5. Die Verbindung $HOCH_2CH_2NMe_2 \cdot BMe_3$

Versuch 28: Umsetzung von $HOCH_2CH_2NMe_2$ mit Bormethyl bei Zimmertemperatur.

1. BMe_3 : 16.3890 mmol; VP 33 mm/-78° (Stock: 31.5 mm).
2. $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$: 1302.9 mg $\approx$ 14.616 mmol.

Nach Auftauen auf Zimmertemperatur bildete sich weisser Festkörper. Nach Schütteln in der Falle keine flüssige Phase mehr erkennbar. Aus Bad von -120 bis -110° überschüssiges BMe_3 zurück; VP 31.3 mm/-78°.

BMe_3	eingesetzt	16.3890 mmol
	zurück	<u>2.7647 mmol</u>
	verbraucht	13.6243 mmol.

Molverhältnis

$$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 : \text{BMe}_3 = 14.616 : 13.624 = 1.07 : \underline{1}.$$

Smp. der weissen Festsubstanz +33 bis 34°, VP 0.8 bis 1.1 mm bei 0°; 20.5 mm bei 26°. Substanz aus 0°-Bad an eine mit festem CO_2 gekühlte Stelle sublimierbar. Nicht ohne Zersetzung zu destillieren. Dabei immer Spaltung in Ausgangskomponenten.

Ergebnis: $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ reagiert mit BMe_3 unter Bildung einer Additionsverbindung $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BMe}_3$, die bei Zimmertemperatur einen merklichen BMe_3 -Druck aufweist.

Versuch 29: Pyrolyse von $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BMe}_3$ im Bombenrohr bei 110°.

204.8 mg = 1.4118 mmol des in Versuch 28 dargestellten Borazans $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BMe}_3$ mit Hilfe einer mit Kapillare versehenen Ampulle aufgesaugt und in Bombenrohr übergeführt. Nach 7^h bei 110° Rohr geöffnet. Entstandenes Methan abgepumpt (VP = 10 mm/-196°, in mit fl. Luft gekühlter Silicagel-Falle quantitativ kondensierbar).

Entstandenes Methan: 1.3646 mmol.

Molverhältnis

$$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BMe}_3 : \text{MeH} = 1.4118 : 1.3646 = 1.04 : \underline{1}.$$

Rückstand im Bombenrohr sublimierte bei +40°. Smp. der sublimierten Substanz 55-56°.

Zur Analyse eine Probe der Substanz mit Wasser hydrolysiert, mit 0.1n H^+ Aminoalkohol titriert:

Einwaage: 122.8 mg
Verbrauch 0.1n H^+ 9.22 ml = 10.52% N.
Bor durch Titration nicht bestimmbar.

Berechnet für $\text{Me}_2\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$: 10.857% N.

Ergebnis: $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BMe}_3$ spaltet beim Erhitzen auf 110° im Bombenrohr gemäss $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BMe}_3 \longrightarrow \text{Me}_2\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 + \text{MeH}$ Methan ab.

Versuch 30: Pyrolyse von $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BMe}_3$ im Bombenrohr bei 110° .

1230,8 mg = 8,4844 mmol des in Versuch 28 erhaltenen Borazans wie in Versuch 29 in einem Bombenrohr für 10^h auf 110° erhitzen. Das entstehende Methan hatte VP 10 mm / -196° .

Entstandenes Methan: 8,4354 mmol.

Molverhältnis

$$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BMe}_3 : \text{MeH} = 8,4844 : 8,4354 = 1,006 : \underline{1}.$$

Rückstand bei $35-40^\circ$ sublimiert. Smp. $56-58^\circ$.

Analyse der Substanz vom Smp. $56-58^\circ$:

1. Bor Einwaage: 190,9 mg. Im Bombenrohr 2^h auf 110° zusammen mit 5 ml 2n NaOH und 1 ml 30% H_2O_2 erhitzt. H_2O_2 verkocht, neutralisiert und nach Zusatz von Mannit Bor titriert:

Verschleiss $0,1n \text{ OH}^-$ 14,443 ml = 8,17% B.

2. Stickstoff: Einwaage: 45,7 mg. In Wasser gelöst.

Verschleiss $0,1n \text{ H}^+$ 3,514 ml = 10,77% N.

Berechnet für $\text{Me}_2\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$: 10,857% N und 8,386% B.

Molekulargewicht der Substanz vom Smp. $56-58^\circ$:

Einwaage: 21,8 g Benzol, 16,5 mg Substanz, $\Delta T = -0,030^\circ$.

MG = 128,7; berechnet 129,022.

Von der gleichen Substanz wurde das IR-Spektrum Nr. 6 aufgenommen.

Ergebnis: Wie in Versuch 29.

Versuch 31: Umsetzung von $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ mit Bormethyl im Bombenrohr bei 145° .

1. BMe_3 : 2,8312 mmol

2. $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$: 71,2 mg = 0,79875 mmol.

Nach Einkondensieren in Bombenrohr Auftauen auf Zimmertemperatur. Bildung eines weissen Festkörpers, Smp. im Bombenrohr $+33^\circ$. Für 13^h auf 145° erhitzt. Rohr am HV mit Vakuumöffner geöffnet, Methan (VP 10 mm / -196°) abgepumpt.

Entstandenes Methan: 0.5884 mmol.

Beim Auftauen des Rohrinhalts und Überführen desselben in die Apparatur weitere Methanmenge:

0.1966 mmol.

Methan gesamt: 0.7850 mmol.

Fraktionieren der in die Apparatur destillierten Substanz aus Falle von Zimmertemperatur durch 0° , -78° , -120° und fl. Luft. 0° und -78° -Falle leer. In Luft-Falle kondensierte Substanz VP 31.3 mm / -78° , 1.550 mmol.

In -120° -Falle kondensiert: VP 30.0 mm / -78° , 0.4666 mmol. Beide Fraktionen vereinigt hatten VP 30.8 mm / -78° . Smp. tiefer als -160° . Theoretisch für BMe_3 : VP 31.5 mm / -78° , Smp. -161.5° . BMe_3 zurück: 2.0166 mmol.

BMe_3 eingesetzt 2.8312 mmol

zurück 2.0166 mmol

verbraucht 0.8146 mmol.

Molverhältnis

$\text{BMe}_3 : \text{MeH} : \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 = 8.146 : 7.850 : 7.988 = 1.02 : 0.98 : \underline{1}$.

Der im Bombenrohr verbliebene Rückstand sublimierte leicht bei $35-40^{\circ}$. Smp. 57° ; Misch-Smp. mit $\text{Me}_2\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ von Versuch 30 $56-57^{\circ}$.

Ergebnis: $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ reagiert mit überschüssigem Bormethyl bei 145° im Bombenrohr gemäss $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 + \text{BMe}_3 \longrightarrow \text{Me}_2\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 + \text{MeH}$ unter Bildung von Methan und $\text{Me}_2\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$. Als Zwischenprodukt bildet sich bei Zimmertemperatur $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot \text{BMe}_3$ (vgl. Versuche 28-30).

D. Zusammenfassung

β -Aminoäthanol reagiert mit Diboran sowohl an der Hydroxyl- wie an der Amino-Gruppe. Durch die Reaktion an der OH-Gruppe entsteht unter Wasserstoff-entwicklung der in der Literatur bereits beschriebene Ester $B(OCH_2CH_2NH_2)_3$:
 $BH_3 + 3 HOCH_2CH_2NH_2 \longrightarrow B(OCH_2CH_2NH_2)_3 + 3 H_2$, wobei etwa 60% des eingesetzten Aminoalkohols in dieser Richtung reagieren. Die restlichen ca. 40% reagieren mit BH_3 im Molverhältnis 1 : 1 unter Abspaltung des gesamten aciden Wasserstoffs am O und N und Hydrid-Wasserstoffs am B und Bildung eines Polymeren der Zusammensetzung $(>BOCH_2CH_2N<)_x$:
 $BH_3 + HOCH_2CH_2NH_2 \longrightarrow 1/x (>BOCH_2CH_2N<)_x + 3 H_2$ von dem eine Formeleinheit bei 180° 1 Mol Chlorwasserstoff addiert.

β -Dimethylamino-äthanol bildet in Lösung mit Diboran das Borazan $HOCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3$, das mit BH_3 -Überschuss unter H_2 -Entwicklung Tris-borino- β -dimethylamino-äthylborat, $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$, gibt, aus dem durch vorsichtige Hydrolyse der B-O-Bindungen das Borazan $HOCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3$ zurückerhalten wird. Tris-borino- β -dimethylamino-äthylborat wird auch bei der Umsetzung von Dimethylamino-äthanol mit Diboran bei Zimmertemperatur im Einschlussrohr gebildet. - Das Borazan $HOCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3$ ist thermisch nicht sehr stabil und geht bei der Destillation bei 60° unter Wasserstoffentwicklung in $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$ und $HOCH_2CH_2NMe_2$ über, während bei der Pyrolyse im Bombenrohr aller acider Wasserstoff abgespalten wird und die beiden Borsäureester $B(OCH_2CH_2NMe_2 \cdot BH_3)_3$ und $B(OCH_2CH_2NMe_2)_3$ im Molverhältnis 2 : 1 gebildet werden.

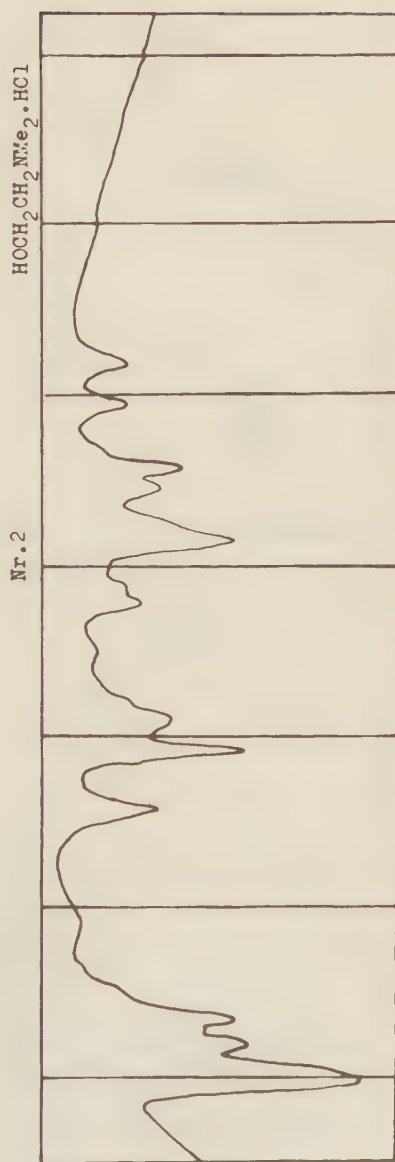
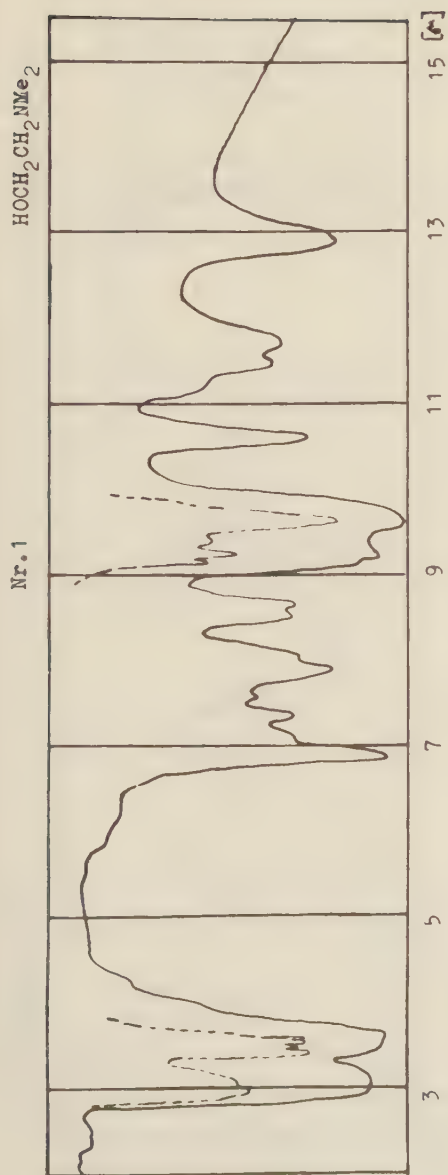
Mit Bortrimethyl bildet Dimethylaminoäthanol bei Zimmertemperatur das Addukt $HOCH_2CH_2NMe_2 \cdot BMe_3$, das bei 110° 1 Mol Methan abspaltet und in den β -Dimethylamino-äthylester der Dimethylborsäure, $Me_2BOCH_2CH_2NMe_2$, übergeht.

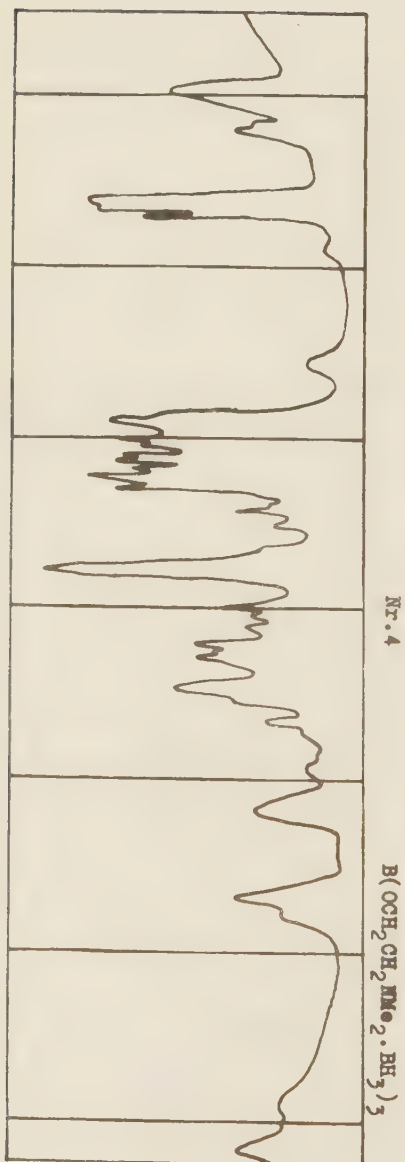
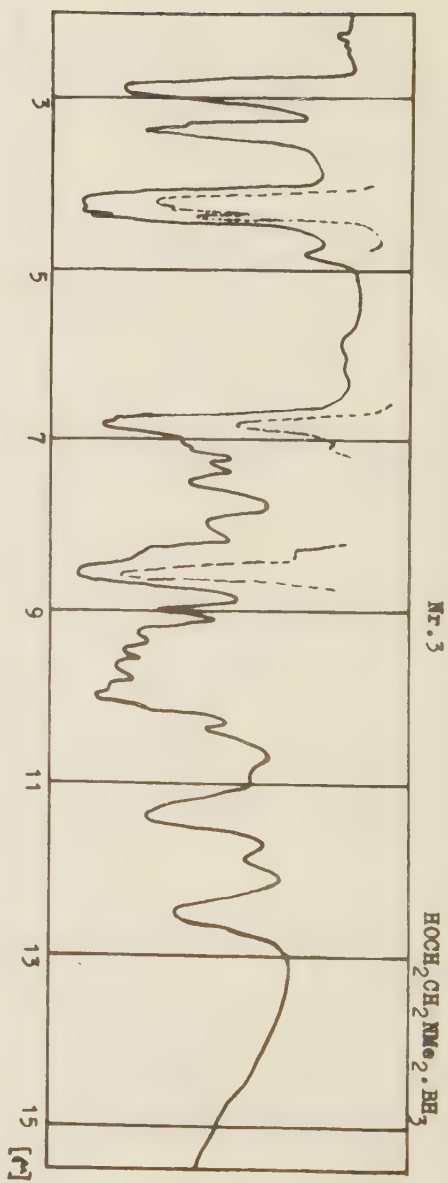
Die Darstellung der Ester $B(OCH_2CH_2NMe_2)_3$ und $B(OCH_2CH_2NHMe)_3$ aus $B(OCH_2CH_2CH_3)_3$ und $HOCH_2CH_2NMe_2$ bzw. $HOCH_2CH_2NHMe$, sowie deren Eigenschaften werden beschrieben.

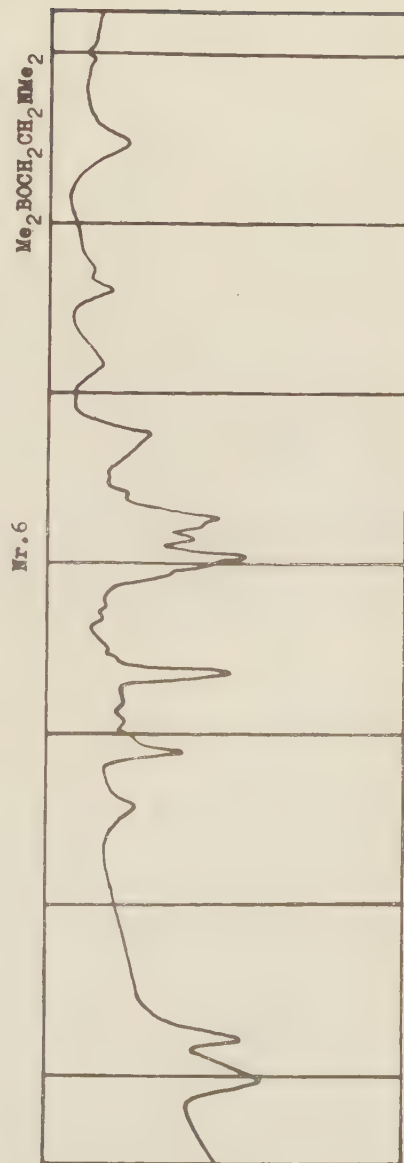
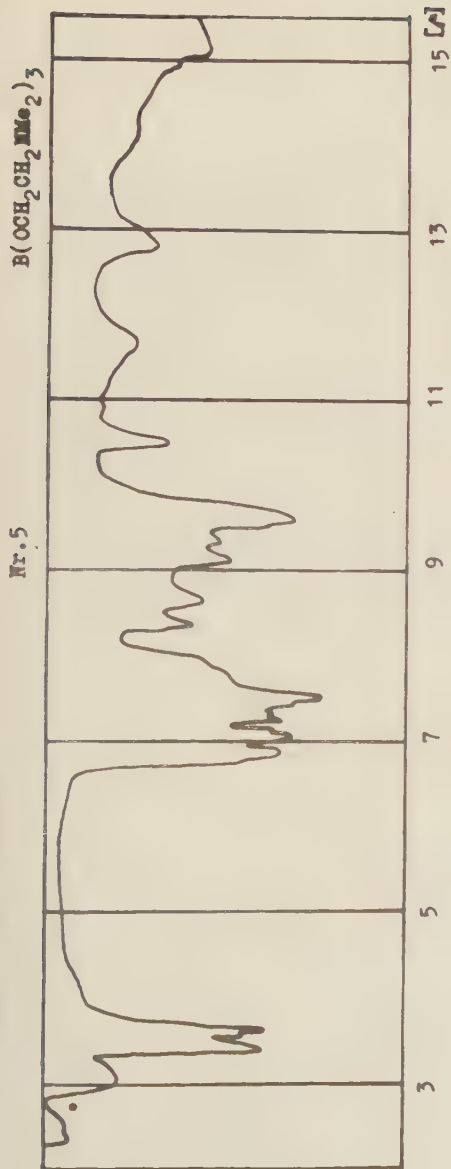
Literatur

- 1) E. WIBERG, Chem. Ber. 69, 2816 (1936).
- 2) H. G. WEISS, I. SHAPIRO, J. Am. Chem. Soc. 75, 1221 (1953).
- 3) M. F. LAPPERT, Organic Compounds of Boron, Chem. Rev. 56, 983.
- 4) M. F. LAPPERT, " " " , Chem. Rev. 56, 1007 (1956).
- 5) A. B. BURG, H. I. SCHLESINGER, J. Am. Chem. Soc. 55, 4020 (1933).
- 6) F. G. A. STONE, H. J. EMELÉUS, J. Chem. Soc. 1950, 2755.
- 7) J. GOUBEAU, U. BÖHM, Zt. anorg. allg. Chem. 266, 161 (1951).
- 8) M. A. MILLER, Chem. Abstr. 35, 4726 (1941).
- 9) E. L. MUETTERTIES, Z. Naturforschg. 12b, 265 (1957).
- 10) E. L. MUETTERTIES, Z. Naturforschg. 12b, 264 (1957).
- 11) D. ULMSCHNEIDER, J. GOUBEAU, Chem. Ber. 90, 2733 (1957).
- 12) H. WEIDMANN, H. K. ZIMMERMAN jr. Ann. 619, 28 (1958).
- 13) R. L. LETSINGER, I. SKOOG, J. Am. Chem. Soc. 77, 2491 (1955).
- 14) R. L. LETSINGER, N. REMES, J. Am. Chem. Soc. 77, 2489 (1955).
- 15) C. S. RONDESTVEDT, R. M. SCRIBNER, C. E. WULFMAN, J. org. Chem. 20,
9, (1955).
- 16) R. L. LETSINGER, I. SKOOG, N. REMES, J. Am. Chem. Soc. 76, 4047 (1954).
- 17) R. L. LETSINGER, I. H. SKOOG, J. Am. Chem. Soc. 77, 5176 (1955).
- 18) O. C. MUSGRAVE, T. O. PARK, Chem. u. Ind. 1955, 1552.
- 19) S. O. LAWESSON, Ark. Kemi 10, 171 (1956) (Chem. Abstr. 51, 6532).
- 20) C. A. ROJAHN, Zentr. 1933, 2704.
- 21) L. H. THOMAS, J. Chem. Soc. 1946, 820.
- 22) H. C. BROWN, E. A. FLETCHER, J. Am. Chem. Soc. 73, 2808 (1951).
- 23) F. HEIN, R. BURKHARDT, Zt. anorg. allg. Chem. 268, 158 (1952).
- 24) H. STEINBERG, D. L. HUNTER, Ind. Eng. Chem. 49, 174 (1957).
- 25) D. H. CAMPBELL, T. C. BISSOT, R. W. PARRY, J. Am. Chem. Soc. 80, 1549
(1958).
- 26) M. MARTIN, Dissertation München 1959.
- 27) E. WIBERG, K. HERTWIG, A. BOLZ, Zt. anorg. Chem. 256, 177 (1948).
- 28) H. A. SKINNER, N. B. SMITH, J. Chem. Soc. 1953, 4025.
- 29) E. WIBERG, A. BOLZ, Chem. Ber. 73, 209 (1940).
- 30) J. GOUBEAU, H. J. BECHER, Zt. anorg. allg. Chem. 268, 1 (1952).
- 31) H. J. BECHER, J. GOUBEAU, Zt. anorg. allg. Chem. 268, 133 (1952).
- 32) J. GOUBEAU, A. ZAPPEL, Zt. anorg. allg. Chem. 279, 38 (1955).
- 33) W. C. PRICE, R. D. B. FRASER, T. S. ROBINSON, H. C. LONGUET-HIGGINS,
Discussions Faraday Soc. 9, 131 (1950).
- 34) H. NÖTH, H. BEYER, unveröffentlicht.
- 35) R. L. LETSINGER, J. R. NAZY, J. org. Chem. 23, 914 (1958).
- 36) H. WEIDMANN, H. K. ZIMMERMAN jr. Ann. 620, 4 (1959).

- 37) U. KERSCHER, Dissertation München 1960.
- 38) H. K. ZIMMERMAN jr., H. WEIDMANN, Ann. 628, 37 (1959).
- 39) B. RICE, R. J. GALIANO, W. J. LEHMANN, J. Phys. Chem. 61, 1222 (1957).
- 40) J. GOUBEAU, E. EKHOFF, Zt. anorg. allg. Chem. 268, 145 (1952).
- 41) P. A. McCUSKER, S. M. L. KILZER, J. Am. Chem. Soc. 82, 372 (1960).
- 42) S. V. URS, E. S. GOULD, J. Am. Chem. Soc. 74, 2948 (1952).
- 43) R. T. SANDERSON, Vacuum Manipulation of Volatile Compounds,
New York, John Wiley and Sons, Inc. 1948.
- 44) B. BARTOCHA, W. A. G. GRAHAM, F. G. A. STONE, J. Inorg. Nucl. Chem.
6, 119 (1958).
- 45) H. SCHÄFER, A. SIEVERTS, Zt. anal. Chem. 121, 170 (1940).
- 46) J. R. ELLIOTT, E. M. BOLDEBUCK, G. F. ROEDEL, J. Am. Chem. S. 74,
5047 (1952).
- 47) H. I. SCHLESINGER, H. C. BROWN et al. J. Am. Chem. Soc. 75, 186 (1953).
- 48) H. C. BROWN, J. Am. Chem. Soc. 67, 374 (1945).
- 49) H. G. COOK, J. D. ILETT, B. C. SAUNDERS, G. J. STACEY, J. C. S. 1950,
3125.







Lebenslauf

Am 14. November 1928 wurde ich als Sohn des Beamten Reinhold Kratzer und seiner Ehefrau Johanna, geb. Mähner, in Kaaden an der Eger geboren. Nach dem Besuch von vier Klassen Volksschule trat ich 1939 in die Oberrealschule mit Gymnasium in meiner Heimatstadt ein, wo ich die ersten vier Klassen absolvierte. Im Januar 1944 wurde ich als Luftwaffenhelfer eingezogen, im Juni 1945 als Internierter in ein Steinkohlenbergwerk bei Kladno in der CSR gebracht. Nach der Entlassung wurde ich im November 1946 nach Bayern ausgewiesen und trat im September 1947 in die 6. Klasse der Oberrealschule mit Gymnasium in Weilheim ein, wo ich im Juli 1950 den Reifevermerk erhielt. Im Wintersemester 1950/51 begann ich an der Universität München Chemie zu studieren, in den Ferien arbeitete ich als Werkstudent in verschiedenen Betrieben. Bedingt durch Arbeitsplatzmangel legte ich erst im Mai 1955 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung, im Juni 1957 das Diplom-Chemiker-Hauptexamen ab. Anschliessend fertigte ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing., Dr.rer.nat.h.c. E. Wiberg am anorganischen Institut der Universität meine Diplom- und Doktorarbeit an.

